THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Patrick ISNARD

Sujet: Etude du potentiel intermoléculaire des molécules tétraédriques et octaédriques. Applications à certaines propriétés spectrales et thermodynamiques de CH_4 et SF_6.

Soutenue le 15 Juin 1981 devant la Commission d'examen

M L. GALATRY — Président

MM J. FAURE
G. GRANER
P. LALLEMAND
B. OKSENGORN
J.P. PERCHARD
D. ROBERT
— Examinateurs

THESE

PRESENTEE A

L' UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Patrick ISNARD

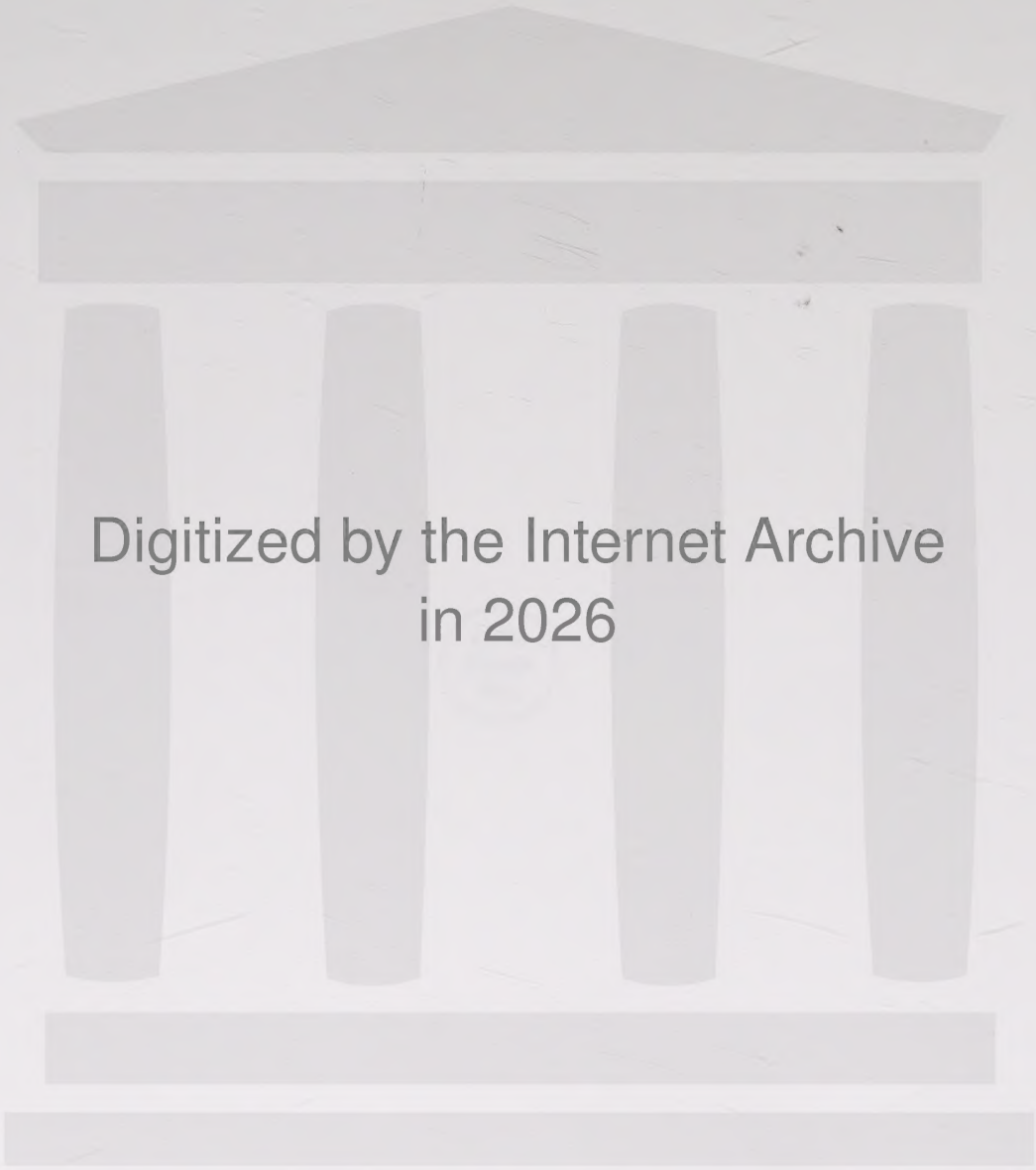
Sujet: Etude du potentiel intermoléculaire des molécules tétraédriques et octaédriques. Applications à certaines propriétés spectrales et thermodynamiques de CH_4 et SF_6.

Soutenue le 15 Juin 1981 devant la Commission d'examen

M	L. GALATRY	Président
MM	J. FAURE	Examinateurs
	G. GRANER	
	P. LALLEMAND	
	B. OKSENGORN	
	J.P. PERCHARD	
	D. ROBERT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0026

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Infrarouge de l'Université de Paris-Sud, alors sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ, et depuis 1978 de Monsieur G. GRANER, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'attention constante avec laquelle ils ont suivi l'essentiel de ce travail.

Je tiens à assurer de toute ma gratitude Monsieur le Professeur L. GALATRY et Monsieur le Professeur D. ROBERT, de l'Université de BESANÇON, qui ont dirigé ce travail. C'est à leurs conseils et à leur aide efficace que j'ai pu mener à bien cette thèse.

Monsieur le Professeur J. FAURE, de l'Université Paris-Sud, Monsieur P. LALLEMAND, Directeur de Recherches au C.N.R.S., Directeur Scientifique à la Direction des Recherches Etudes et Techniques (DRET), Monsieur B. OKSENGORN, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et Monsieur le Professeur J.P. PERCHARD de l'Université de Paris VI ont bien voulu accepter de juger ce travail. Je leur en suis très reconnaissant.

INTRODUCTION

Le thème de ce travail est la Physique des Interactions Moléculaires des molécules de haute symétrie (tétraédrique et octaédrique) en phase gazeuse diluée. Plus précisément, ce travail renferme des études relatives à l'influence du potentiel intermoléculaire à grande distance (c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas recouvrement des nuages électroniques) sur diverses propriétés de gaz ou de mélanges gazeux contenant des molécules du type mentionné ci-dessus.

Le chapitre 1, a pour objet la détermination de l'expression de l'énergie potentielle d'interaction à grande distance R, en fonction des constantes moléculaires caractéristiques des molécules considérées. Ce potentiel intermoléculaire est tout d'abord exprimé sous forme tensorielle (jusqu'aux termes en R^{-8} inclus, alors que les études antérieures se limitaient aux termes en R^{-5}), puis analytiquement, après explicitation des tenseurs caractéristiques de la molécule.

L'absorption induite par collision dans l'infrarouge lointain est d'un grand intérêt pour l'analyse du rôle joué par les différentes composantes du potentiel intermoléculaire . Après avoir rappelé, dans le chapitre 2, l'expression des moments spectraux γ et α de ces bandes induites , puis celle du couple carré moyen $\langle\tau^2\rangle$, il nous a été possible de montrer que ces effets possèdent une dépendance spécifique par rapport à des composantes particulières du potentiel. Par exemple les contributions de type électrostatique sont essentiellement responsables des moments spectraux alors que c'est la partie dispersive du potentiel qui détermine le couple carré moyen s'opposant à la rotation moléculaire. Il existe dans la littérature un certain nombre de données expérimentales concernant les quantités

γ, α, $\langle\tau^2\rangle$ pour des gaz composés de molécules tétraédriques ou octaédriques. Ainsi, avons nous déterminé des valeurs numériques pour les moments octopolaires de CH_4 et CF_4, et les moments hexadécapolaires de CH_4, CF_4 et SF_6.

Le second coefficient du viriel de pression, B(T) contribue, en thermodynamique, à exprimer l'équation d'état d'un gaz aux faibles densités. Il contient donc des informations sur le caractère et l'intensité des forces intermoléculaires mises en jeu. Après avoir exprimé B(T) (pour les gaz puis pour les mélanges) en fonction de la forme du potentiel intermoléculaire développée dans le premier chapitre, nous proposons une discussion des données expérimentales accessibles. Cette discussion permet de conclure que B(T) est très sensible à la partie anisotrope du potentiel de dispersion et très peu sensible à la partie électrostatique. Les études antérieures ne tenaient pas compte des effets anisotropes de dispersion en R^{-7} et R^{-8}. Le second coefficient du viriel de pression permet donc d'accéder à l'hyperpolarisabilité A (ou K) des molécules tétraédriques (ou octaédriques), et non à leurs moments octopolaires (ou hexadécapolaires) comme l'ont proposé les auteurs précédents. L'hyperpolarisabilité A de CH_4, CF_4, CCl_4, SiF_4 et la constante de dispersion K (provenant du terme anisotrope de dispersion en R^{-8}) de chacun de ces gaz ont été déterminées. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Le chapitre 4 est consacré au *second coefficient du viriel de la polarisation diélectrique* moléculaire noté $\mathcal{B}(T)$. Après avoir exprimé $\mathcal{B}(T)$ à l'aide du potentiel intermoléculaire, il nous a été possible de rendre compte avec un bon accord (et cela sans aucun paramètre ajustable) des résultats expérimentaux relatifs à CH_4, CF_4 et SF_6. Une telle étude permet de conclure que pour CH_4 et CF_4, les effets de type multipolaire sont prépondérants alors que pour SF_6, ce sont au contraire les effets de dispersion qui, par l'intermédiaire de la constante de dispersion K (négligée jusqu'ici) déterminent l'ordre de grandeur du second coefficient du viriel diélectrique. Les contributions dues aux parties anisotropes des forces de recouvrement ont été négligées dans tout ce travail par suite de la méconnaissance des paramètres moléculaires traduisant ces effets. L'accord entre l'expérience et la théorie semble justifier cette approximation. Une discussion sur ce sujet a été entreprise et il en résulte que ces effets sont d'autant plus faibles que la molécule considérée possède un plus grand nombre d'électrons.

Un des problèmes fondamentaux de la physique moléculaire est la détermination de la section efficace différentielle de choc qui régit les

phénomènes tels que la relaxation rotationnelle et vibrationnelle, les propriétés de transport et les formes des raies spectrales. Ainsi, l'analyse du comportement de *l'élargissement des raies spectrales* permet de discuter l'influence relative des différentes contributions à l'énergie potentielle d'interaction. C'est ce à quoi le chapitre 5 est consacré dans le cas de molécules diatomiques (ici HCl) perturbées par des gaz de symétrie tétraédrique (CF_4, SiF_4). Plus précisément, nous avons voulu analyser le cas de perturbateurs de symétrie intermédiaire entre celle des perturbateurs monoatomiques et celle des perturbateurs diatomiques homonucléaires, deux cas déjà très étudiés. On a tout d'abord rappelé brièvement la théorie de la section efficace différentielle de choc et les simplifications de calcul de cette quantité qui apparaissent dans le cas de perturbateurs de grand moment d'inertie. Le calcul des largeurs de raies de HCl perturbée par CF_4 et par SiF_4 (bandes vibrationnelles $0 \rightarrow 1$ et $0 \rightarrow 2$) permet de montrer que les effets multipolaires sont relativement importants (principalement par l'intermédiaire du potentiel quadrupole permanent - octopole permanent). De plus, conformément à l'observation expérimentale, on a montré que dans le cas de HCl-SiF_4 il apparait un effet d'élargissement vibrationnel non négligeable pour les raies issues de transitions entre niveaux rotationnels élevés. Cette étude permet de montrer que l'influence de la symétrie de la molécule perturbatrice sur l'effet vibrationnel décroit en passant d'un perturbateur atomique à un perturbateur tétraédrique, puis à un perturbateur diatomique. De plus, une estimation de la valeur "effective" du moment octopolaire de SiF_4 a été obtenue.

Il peut être rappelé, à la fin de cette Introduction, que les propriétés physiques (en particulier spectroscopiques) des molécules telles que CH_4 et SF_6 qui sont étudiées dans ce travail peuvent jouer un rôle important dans des domaines tels que la spectroscopie des atmosphères planétaires [1], [2].

CHAPITRE I

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY. C.R.Acad.Sc.Paris 278B, 861 (1974)

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY. Mol.Phys. 31, 1789 (1976)

POTENTIEL INTERMOLECULAIRE

1. POSITION DU PROBLEME

La détermination de l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules d'un milieu condensé consiste à exprimer cette énergie en fonction des différents paramètres de position des centres de gravité et d'orientation des axes de chaque molécule. Dans le cas des grandes distances où les effets de recouvrement sont négligeables, cette détermination ne fait intervenir que des constantes (de nature électrique) caractérisant des molécules isolées. En fait, étant donné le nombre considérable de variables nécessaires à cette détermination effective, il apparait très rapidement qu'une telle approche constitue un problème à N corps inextricable [3]. L'approximation généralement utilisée consiste alors, pour des milieux à faible densité, à ne considérer que les interactions binaires.

L'énergie d'interaction étant égale à la différence entre les énergies des molécules considérées dans leur état électronique excité et les énergies de ces deux mêmes molécules sans interaction, donc dans leur état fondamental, il est alors possible de définir la valeur moyenne de l'énergie d'interaction coulombienne V, soit $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$ où Ψ désigne la fonction d'onde approchée représentative de l'état de l'ensemble des électrons des nuages électroniques des deux molécules en interaction.

L'opérateur d'interaction coulombienne V peut s'écrire sous la forme d'un développement multipolaire en fonction de la distance R entre les molécules lorsque ces dernières sont suffisamment éloignées pour que leurs nuages électroniques ne se recouvrent pas. Un tel développement suppose la présence, dans l'une au moins des deux molécules, de multipoles permanents et

instantanés qui produisent un champ électrique lequel polarise l'autre molécule. Cette polarisation mutuelle entraine donc l'existence d'une corrélation entre les mouvements des électrons de chacune des distributions locales de charges des deux molécules et crée ainsi des forces de nature attractive ou répulsive.

Buckingham [4] a présenté une théorie générale de l'énergie d'interaction binaire à partir d'un développement de perturbations par rapport aux interactions coulombiennes V dans l'hamiltonien total H. Il a ainsi obtenu les différentes contributions à cette énergie en fonction des moments permanents, des polarisabilités et des paramètres décrivant les distorsions des distributions locales des charges dans les molécules en présence. Ces différentes contributions ont été classées en trois types suivant la nature des fonctions d'onde décrivant l'état électronique des deux molécules du couple qui interviennent dans leur expression. Si ces deux fonctions d'onde sont relatives à l'état fondamental les interactions correspondantes sont dites d'origine "électrostatique". En revanche, si une et une seule de ces fonctions décrit un état excité, les interactions sont de nature "inductive". Enfin, l'existence dans un état excité des deux molécules du couple entraine l'apparition des interactions de "dispersion" (voir remarque 1).

Toutefois, le travail de Buckingham était limité aux termes électrostatiques quadripolaires en R^{-5} ; or, dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire pour des molécules à haute symétrie telles que les molécules à structure tétraédrique ou octaédrique, ces contributions sont nulles car le premier moment multipolaire non nul pour une molécule tétraédrique (octaédrique) est l'octopole (l'hexadécapole).

Remarque 1 : Les interactions électrostatiques ont été introduites la première fois par Debye [5] qui avait limité son étude à la seule interaction entre deux dipôles ponctuels caractéristiques des propriétés électriques permanentes des molécules linéaires hétéronucléaires. Les interactions d'induction ont été dérivées initialement par Keesom [6] et celles de dispersion par London [7a,7b] dans le cas simple de deux atomes.

C'est pourquoi il a fallu procéder à une extension du développement de la référence [4] afin d'y introduire les effets nécessaires à notre analyse.

Nous allons maintenant exposer brièvement la méthode suivie.

2. COMMENT DETERMINER LE POTENTIEL INTERMOLECULAIRE DANS LE CAS GENERAL

Considérons deux molécules que l'on affectera des indices 1 et 2. Le potentiel de la molécule 2 créé par la distribution des charges de la molécule 1 est donné sous la forme tensorielle

$$\Phi^{(21)} = \frac{q^{(1)}}{R} - \mu_\alpha^{(1)} T_\alpha^{(21)} + \frac{1}{3}\,\theta_{\alpha\beta}^{(1)} T_{\alpha\beta}^{(21)} - \frac{1}{15}\,\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} T_{\alpha\beta\gamma}^{(21)}$$

$$+ \frac{1}{105}\,\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(21)} - \frac{1}{945}\,\Xi_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(1)} T_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(21)}$$

$$+ \frac{1}{10395}\,\Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}^{(1)} T_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}^{(21)} - \frac{1}{135135}\,\Pi_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}^{(1)} T_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}^{(21)}$$

$$+ \ldots \quad \text{(voir remarque 2)}$$

Les quatre premiers termes de l'expression ci-dessus ont déjà été introduits dans la littérature [4]. Dans cette équation R

Remarque 2 : - Cette distribution de charges se déduit d'une série infinie qui a pour coefficient $\frac{2^n n!}{(2n)!}$.

- Comme nous procédons à une détermination complète du développement de l'énergie potentielle jusqu'aux termes en R^{-8} *inclus, il suffit de se limiter aux tenseurs du septième ordre (cf : explicitation des tenseurs* $T^{(21)}$*).*

est la distance séparant les centres de gravité des masses des deux molécules et μ_α, $\theta_{\alpha\beta}$, $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$, $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $\Xi_{\alpha\beta\delta\gamma\varepsilon}$, $\Upsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}$, $\Pi_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}$ (qui sont les opérateurs moment dipolaire, moment quadripolaire, moment octopolaire, moment hexadécapolaire, moment d'ordre 32, moment d'ordre 64, moment d'ordre 128) sont définis par les relations :

$$\mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha}$$

$$\theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_i e_i(3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r_i^2\delta_{\alpha\beta})$$

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2}\sum_i e_i\left\{5r_{i\alpha}r_{i\beta}r_{i\gamma} - r_i^2(r_{i\alpha}\delta_{\beta\gamma}+r_{i\beta}\delta_{\gamma\alpha}+r_{i\gamma}\delta_{\alpha\beta})\right\}$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{8}\sum_i e_i\Big\{35r_{i\alpha}r_{i\beta}r_{i\gamma}r_{i\delta} - 5r_i^2(r_{i\alpha}r_{i\beta}\delta_{\gamma\delta}+r_{i\alpha}r_{i\gamma}\delta_{\beta\delta} + r_{i\alpha}r_{i\delta}\delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta}r_{i\gamma}\delta_{\alpha\delta} + r_{i\beta}r_{i\delta}\delta_{\alpha\gamma} + r_{i\gamma}r_{i\delta}\delta_{\alpha\beta}) + r_i^4(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}+\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}+\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})\Big\}$$

etc... (voir remarque 3)

où e_i est la $i^{ème}$ charge qui est repérée par le vecteur $\vec{r}_i$ (de composantes r_{i_α},...) dans le référentiel utilisé.

Remarque 3 : De façon générale, si $M^{(n)}$ représente le tenseur pour le moment multipolaire d'ordre n (n = 0 : charge, n = 1 : dipole, n = 2 : quadrupole, n = 3 : octopole, etc...), Kielich a montré [34] :

$$M^{(n)} = \frac{1}{n!}\Big\{(2n-1)!!r_1r_2\ldots r_n - (2n-3)!!r^2\Sigma U_{12}r_3\ldots r_n + (2n-5)!!r^4\Sigma U_{12}U_{34}r_5\ldots r_n + \ldots + (-)^k(2n-2k-1)!!\Sigma U_{12}\ldots U_{2k-1,2k}r_{2k+1}\ldots r_n + \ldots\Big\}$$

où U_{12} est un tenseur unité et où $\Sigma U_{12}r_3\ldots r_n$ représente la somme des termes obtenus en permutant les indices 1,2,3,...,n. C'est cette relation qui nous a permis d'obtenir les expressions explicites des moments multipolaires d'ordre supérieur à 16.

D'autre part nous avons posé [4] :

$$T_\alpha^{(21)} = \vec{\nabla}_\alpha\left(\frac{1}{R}\right) \text{ et il est aisé de montrer que } T_\alpha^{(21)} = -T_\alpha^{(12)}$$

$$T_{\alpha\beta}^{(21)} = \vec{\nabla}_\alpha \vec{\nabla}_\beta\left(\frac{1}{R}\right) = \vec{\nabla}_\alpha\left(T_\beta^{(21)}\right) \quad \text{avec } T_{\alpha\beta}^{(21)} = T_{\alpha\beta}^{(12)}$$

etc...

Dans ces conditions, l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$V = q^{(2)}\phi^{(21)} - \mu_\alpha^{(2)} F_\alpha^{(21)} - \frac{1}{3}\,\theta_{\alpha\beta}^{(2)} F_{\alpha\beta}^{(21)} - \frac{1}{15}\,\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} F_{\alpha\beta\gamma}^{(21)}$$

$$- \frac{1}{105}\,\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} F_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(21)} - \frac{1}{945}\,\Xi_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(2)} F_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(21)}$$

$$- \frac{1}{10395}\,\Upsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}^{(2)} F_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}^{(21)} - \frac{1}{135135}\,\Pi_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}^{(2)} F_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}^{(21)} + \cdots$$

où

$$F_\alpha^{(21)} = -\vec{\nabla}_\alpha\left(\phi^{(21)}\right)$$

$$F_{\alpha\beta}^{(21)} = -\vec{\nabla}_\alpha \vec{\nabla}_\beta\left(\phi^{(21)}\right) = \vec{\nabla}_\alpha\left(F_\beta^{(21)}\right)$$

etc...

Il est alors possible de déduire de cette expression les différentes contributions à l'énergie d'interaction. En effet, d'après la théorie bien connue des perturbations, l'énergie à l'ordre deux des deux molécules dans leur état électronique fondamental est :

$$E_o^{(12)} = E_o^{(1)} + E_o^{(2)} + \langle \psi_o^{(1)} \psi_o^{(2)} | V | \psi_o^{(1)} \psi_o^{(2)} \rangle$$

$$- \sum_{r,s} \frac{\left| \langle \psi_o^{(1)} \psi_o^{(2)} | V | \psi_r^{(1)} \psi_s^{(2)} \rangle \right|^2}{\left(E_r^{(1)} - E_o^{(1)}\right) + \left(E_s^{(2)} - E_o^{(2)}\right)}$$

où le symbole $\sum_{r,s}$ représente une sommation sur tous les états

non perturbés $\Psi_r^{(1)}, \Psi_s^{(2)}$ à l'exception de l'état fondamental $r = s = 0$. Le premier ordre de l'énergie perturbée représente l'énergie électrostatique

$$V_{elec} = \langle \Psi_o^{(1)} \Psi_o^{(2)} | V | \Psi_o^{(1)} \Psi_o^{(2)} \rangle$$

D'autre part, les termes du second ordre pour lesquels on a, soit $\Psi_r^{(1)} = \Psi_o^{(1)}$, soit $\Psi_s^{(2)} = \Psi_o^{(2)}$, déterminent l'énergie d'induction

$$V_{ind.} = - \sum_{s \neq 0} \frac{| \langle \Psi_o^{(1)} \Psi_o^{(2)} | V | \Psi_o^{(1)} \Psi_s^{(2)} \rangle |^2}{E_s^{(2)} - E_o^{(2)}} - \sum_{r \neq 0} \frac{| \langle \Psi_o^{(1)} \Psi_o^{(2)} | V | \Psi_r^{(1)} \Psi_o^{(2)} \rangle |^2}{E_r^{(1)} - E_o^{(2)}}$$

Enfin, les termes du second ordre pour lesquels les états des deux molécules sont excités constituent l'énergie de dispersion

$$V_{disp.} = - \sum_{\substack{r \neq 0 \\ s \neq 0}} \frac{| \langle \Psi_o^{(1)} \Psi_o^{(2)} | V | \Psi_r^{(1)} \Psi_s^{(2)} \rangle |^2}{(E_r^{(1)} - E_o^{(1)}) + (E_s^{(2)} - E_o^{(2)})}$$

Pour expliciter les interactions d'induction et de dispersion il faut introduire certains tenseurs de polarisabilité définis de la façon suivante :

$$\alpha_{\alpha,\beta} = 2 \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_o | \mu_\alpha | \Psi_i \rangle \langle \Psi | \mu_\beta | \Psi_o \rangle}{E_i - E_o}$$

$$A_{\alpha,\beta\gamma} = 2 \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_o | \mu_\alpha | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \theta_{\beta\gamma} | \Psi_o \rangle}{E_i - E_o}$$

$$C_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{2}{3} \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_o | \theta_{\alpha\beta} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \theta_{\gamma\delta} | \Psi_o \rangle}{E_i - E_o}$$

$$D_{\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda} = \frac{2}{5} \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_o | \Omega_{\alpha\beta\gamma} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \Omega_{\delta\varepsilon\lambda} | \Psi_o \rangle}{E_i - E_o}$$

$$E_{\alpha,\beta\gamma\delta} = 2 \sum_{i\neq 0} \frac{\langle\Psi_o|\mu_\alpha|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Omega_{\beta\gamma\delta}|\Psi_o\rangle}{E_i - E_o}$$

$$G_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon} = 2 \sum_{i\neq 0} \frac{\langle\Psi_o|\theta_{\alpha\beta}|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Omega_{\gamma\delta\varepsilon}|\Psi_o\rangle}{E_i - E_o}$$

$$H_{\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon} = 2 \sum_{i\neq 0} \frac{\langle\Psi_o|\mu_\alpha|\psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Phi_{\beta\gamma\delta\varepsilon}|\Psi_o\rangle}{E_i - E_o}$$

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta\,\varepsilon\lambda} = 2 \sum_{i\neq 0} \frac{\langle\Psi_o|\theta_{\alpha\beta}|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Phi_{\gamma\delta\varepsilon\lambda}|\Psi_o\rangle}{E_i - E_o}$$

$$J_{\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda\eta} = 2 \sum_{i\neq 0} \frac{\langle\Psi_o|\Omega_{\alpha\beta\gamma}|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Phi_{\delta\varepsilon\lambda\eta}|\Psi_o\rangle}{E_i - E_o}$$

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta,\varepsilon\lambda\eta\zeta} = \frac{8}{35} \sum_{i\neq 0} \frac{\langle\Psi_o|\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Phi_{\varepsilon\lambda\eta\zeta}|\Psi_o\rangle}{E_i - E_o}$$

(voir remarque 4)

En faisant apparaître les moments permanents de la molécule non perturbée (c'est-à-dire : $\mu_{n\alpha} = \langle\Psi_o^{(n)}|\mu_\alpha^{(n)}|\Psi_o^{(n)}\rangle$, $\theta_{n\alpha\beta} = \langle\Psi_o^{(n)}|\theta_{\alpha\beta}^{(n)}|\Psi_o^{(n)}\rangle$, etc...) il est alors possible d'expliciter les trois contributions à l'énergie d'interaction binaire. La détermination complète, dans le cas général, du développement de l'énergie potentielle jusqu'aux termes en R^{-8} inclus s'écrit alors

---

Remarque 4 : Les trois premiers tenseurs de polarisabilité cités ci-dessus figurent déjà dans la référence [4].

$$V_{elec.} = \frac{q_1 q_2}{R} + T^{(21)}_{\alpha}\left\{q_1 \mu_{2\alpha} - q_2 \mu_{1\alpha}\right\}$$

$$+ T^{(21)}_{\alpha\beta}\left\{\frac{1}{3} q_1 \theta_{2\alpha\beta} + \frac{1}{3} q_2 \theta_{1\alpha\beta} - \mu_{1\alpha}\mu_{2\beta}\right\}$$

$$+ T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma}\left\{\frac{1}{15} q_1 \Omega_{2\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{15} q_2 \Omega_{1\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{3} \mu_{1\alpha}\theta_{2\beta\gamma} + \frac{1}{3} \mu_{2\alpha}\theta_{1\beta\gamma}\right\}$$

$$+ T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma\delta}\left\{\frac{1}{105} q_1 \Phi_{2\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{1}{105} q_2 \Phi_{1\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{1}{9} \theta_{1\alpha\beta}\theta_{2\gamma\delta}\right.$$

$$\left. - \frac{1}{15} \mu_{1\alpha}\Omega_{2\beta\gamma\delta} - \frac{1}{15} \mu_{2\alpha}\Omega_{1\beta\gamma\delta}\right\}$$

$$+ T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}\left\{\frac{1}{945} q_1 \Xi_{2\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} - \frac{1}{945} q_2 \Xi_{1\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}\right.$$

$$- \frac{1}{105} \mu_{1\alpha}\Phi_{2\beta\gamma\delta\varepsilon} + \frac{1}{105} \mu_{2\alpha}\Phi_{1\beta\gamma\delta\varepsilon}$$

$$\left. + \frac{1}{45} \theta_{1\alpha\beta}\Omega_{2\gamma\delta\varepsilon} - \frac{1}{45} \theta_{2\alpha\beta}\Omega_{1\gamma\delta\varepsilon}\right\}$$

$$+ T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}\left\{\frac{1}{10395} q_1 \Gamma_{2\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda} + \frac{1}{10395} q_2 \Gamma_{1\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}\right.$$

$$- \frac{1}{945} \mu_{1\alpha}\Xi_{2\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda} - \frac{1}{945} \mu_{2\alpha}\Xi_{1\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}$$

$$+ \frac{1}{315} \theta_{1\alpha\beta}\Phi_{2\gamma\delta\varepsilon\lambda} + \frac{1}{315} \theta_{2\alpha\beta}\Phi_{1\gamma\delta\varepsilon\lambda}$$

$$\left. - \frac{1}{225} \Omega_{1\alpha\beta\gamma}\Omega_{2\delta\varepsilon\lambda}\right\}$$

$$+ T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}\left\{\frac{1}{135135} q_1 \Pi_{2\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta} - \frac{1}{135135} q_2 \Pi_{1\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}\right.$$

$$- \frac{1}{10395} \mu_{1\alpha}\Gamma_{2\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta} + \frac{1}{10395} \mu_{2\alpha}\Gamma_{1\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}$$

$$+ \frac{1}{2835} \theta_{1\alpha\beta}\Xi_{2\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta} - \frac{1}{2835} \theta_{2\alpha\beta}\Xi_{1\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta}$$

$$\left. - \frac{1}{1575} \Omega_{1\alpha\beta\gamma}\Phi_{2\delta\varepsilon\lambda\eta} + \frac{1}{1575} \Omega_{2\alpha\beta\gamma}\Phi_{1\delta\varepsilon\lambda\eta}\right\}$$

$$+ \text{termes en } R^{-9}$$

$$
\begin{aligned}
V_{ind.} = & -\frac{1}{2} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta}^{(21)} \left\{ q_1^2 \alpha_{2\alpha,\beta} + q_2^2 \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& + T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma}^{(21)} \left\{ q_1 \mu_{1\gamma} \alpha_{2\alpha,\beta} + q_2 \mu_{2\gamma} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& - \frac{1}{3} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma}^{(21)} \left\{ q_1^2 A_{2\alpha,\beta\gamma} + q_2^2 A_{1\alpha,\beta\gamma} \right\} \\
& - \frac{1}{3} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta}^{(21)} \left\{ q_1 \theta_{1\gamma\delta} \alpha_{2\alpha,\beta} + q_2 \theta_{2\gamma\delta} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& - \frac{1}{2} T_{\alpha\gamma}^{(21)} T_{\beta\delta}^{(21)} \left\{ \mu_{1\gamma} \mu_{1\delta} \alpha_{2\alpha,\beta} + \mu_{2\gamma} \mu_{2\delta} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& - \frac{1}{6} T_{\alpha\beta}^{(21)} T_{\gamma\delta}^{(21)} \left\{ q_1^2 C_{2\alpha\beta,\gamma\delta} + q_2^2 C_{1\alpha\beta,\gamma\delta} \right\} \\
& + \frac{1}{3} \left\{ T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta}^{(21)} + T_{\alpha\delta}^{(21)} T_{\beta\gamma}^{(21)} \right\} \left\{ q_1 \mu_{1\delta} A_{2\alpha,\beta\gamma} + q_2 \mu_{2\delta} A_{1\alpha,\beta\gamma} \right\} \\
& + \frac{1}{15} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(21)} \left\{ q_1 \Omega_{1\gamma\delta\varepsilon} \alpha_{2\alpha,\beta} + q_2 \Omega_{2\gamma\delta\varepsilon} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& + \frac{1}{3} T_{\alpha\gamma}^{(21)} T_{\beta\delta\varepsilon}^{(21)} \left\{ \mu_{1\gamma} \theta_{1\delta\varepsilon} \alpha_{2\alpha,\beta} + \mu_{2\gamma} \theta_{2\delta\varepsilon} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta}^{(21)} T_{\gamma\delta\varepsilon}^{(21)} \left\{ q_1 \mu_{1\varepsilon} C_{2\alpha\beta,\gamma\delta} + q_2 \mu_{2\varepsilon} C_{1\alpha\beta,\gamma\delta} \right\} \\
& - \frac{1}{15} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta}^{(21)} \left\{ q_1^2 E_{2\alpha,\beta\gamma\delta} + q_2^2 E_{1\alpha,\beta\gamma\delta} \right\} \\
& - \frac{1}{9} \left\{ T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(21)} + T_{\alpha\delta\varepsilon}^{(21)} T_{\beta\gamma}^{(21)} \right\} \left\{ q_1 \theta_{1\delta\varepsilon} A_{2\alpha,\beta\gamma} + q_2 \theta_{2\delta\varepsilon} A_{1\alpha,\beta\gamma} \right\} \\
& - \frac{1}{3} T_{\alpha\delta}^{(21)} T_{\beta\gamma\varepsilon}^{(21)} \left\{ \mu_{1\delta} \mu_{1\varepsilon} A_{2\alpha,\beta\gamma} + \mu_{2\delta} \mu_{2\varepsilon} A_{1\alpha,\beta\gamma} \right\} \\
& - \frac{1}{105} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(21)} \left\{ q_1^2 H_{2\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon} + q_2^2 H_{1\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon} \right\} \\
& + \frac{1}{15} \left\{ T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta\varepsilon}^{(21)} + T_{\alpha\varepsilon}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta}^{(21)} \right\} \left\{ q_1 \mu_{1\varepsilon} E_{2\alpha,\beta\gamma\delta} + q_2 \mu_{2\varepsilon} E_{1\alpha,\beta\gamma\delta} \right\} \\
& - \frac{1}{45} T_{\alpha\beta}^{(21)} T_{\gamma\delta\varepsilon}^{(21)} \left\{ q_1^2 G_{2\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon} + q_2^2 G_{1\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon} \right\} \\
& - \frac{1}{105} T_{\alpha}^{(21)} T_{\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda}^{(21)} \left\{ q_1 \Phi_{1\gamma\delta\varepsilon\lambda} \alpha_{2\alpha,\beta} + q_2 \Phi_{2\gamma\delta\varepsilon\lambda} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\} \\
& - \frac{1}{18} T_{\alpha\gamma\delta}^{(21)} T_{\beta\varepsilon\lambda}^{(21)} \left\{ \theta_{1\gamma\delta} \theta_{1\varepsilon\lambda} \alpha_{2\alpha,\beta} + \theta_{2\gamma\delta} \theta_{2\varepsilon\lambda} \alpha_{1\alpha,\beta} \right\}
\end{aligned}
$$

$$- \frac{1}{15} T^{(21)}_{\alpha\gamma} T^{(21)}_{\beta\delta\varepsilon\lambda} \left\{ \mu_{1\gamma} \Omega_{1\delta\varepsilon\lambda} A_{2\alpha,\beta} + \mu_{2\gamma} \Omega_{2\delta\varepsilon\lambda} A_{1\alpha,\beta} \right\}$$

$$- \frac{1}{9} T^{(21)}_{\alpha\beta} T^{(21)}_{\gamma\delta\varepsilon\lambda} \left\{ q_1 \theta_{1\varepsilon\lambda} C_{2\alpha\beta,\gamma\delta} + q_2 \theta_{2\varepsilon\lambda} C_{1\alpha\beta,\gamma\delta} \right\}$$

$$- \frac{1}{90} T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma} T^{(21)}_{\delta\varepsilon\lambda} \left\{ q_1^2 D_{2\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda} + q_2^2 D_{1\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda} \right\}$$

$$- \frac{1}{6} T^{(21)}_{\alpha\beta\varepsilon} T^{(21)}_{\gamma\delta\lambda} \left\{ \mu_{1\varepsilon} \mu_{1\lambda} C_{2\alpha\beta,\gamma\delta} + \mu_{2\varepsilon} \mu_{2\lambda} C_{1\alpha\beta,\gamma\delta} \right\}$$

$$+ \frac{1}{45} \left\{ T^{(21)}_{\alpha} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda} + T^{(21)}_{\alpha\delta\varepsilon\lambda} T^{(21)}_{\beta\gamma} \right\} \left\{ q_1 \Omega_{1\delta\varepsilon\lambda} A_{2\alpha,\beta\gamma} + q_2 \Omega_{2\delta\varepsilon\lambda} A_{1\alpha,\beta\gamma} \right\}$$

$$+ \frac{1}{9} \left\{ T^{(21)}_{\alpha\delta} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta\varepsilon} + T^{(21)}_{\alpha\varepsilon\lambda} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta} \right\} \left\{ \mu_{1\delta} \theta_{1\varepsilon\lambda} A_{2\alpha,\beta\gamma} + \mu_{2\delta} \theta_{2\varepsilon\lambda} A_{1\alpha,\beta\gamma} \right\}$$

$$- \frac{1}{45} \left\{ T^{(21)}_{\alpha} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda} + T^{(21)}_{\alpha\varepsilon\lambda} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta} \right\} \left\{ q_1 \theta_{1\varepsilon\lambda} E_{2\alpha,\beta\gamma\delta} + q_2 \theta_{2\varepsilon\lambda} E_{1\alpha,\beta\gamma\delta} \right\}$$

$$- \frac{1}{15} T^{(21)}_{\alpha\varepsilon} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta\lambda} \left\{ \mu_{1\varepsilon} \mu_{1\lambda} E_{2\alpha,\beta\gamma\delta} + \mu_{2\varepsilon} \mu_{2\lambda} E_{1\alpha,\beta\gamma\delta} \right\}$$

$$+ \frac{1}{105} \left\{ T^{(21)}_{\alpha} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda} + T^{(21)}_{\alpha\lambda} T^{(21)}_{\beta\gamma\delta\varepsilon} \right\} \left\{ q_1 \mu_{1\lambda} H_{2\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon} + q_2 \mu_{2\lambda} H_{1\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon} \right\}$$

$$+ \frac{1}{45} \left\{ T^{(21)}_{\alpha\beta} T^{(21)}_{\gamma\delta\varepsilon\lambda} + T^{(21)}_{\alpha\beta\lambda} T^{(21)}_{\gamma\delta\varepsilon} \right\} \left\{ q_1 \mu_{1\lambda} G_{2\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon} + q_2 \mu_{2\lambda} G_{1\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon} \right\}$$

$$- \frac{1}{315} T^{(21)}_{\alpha\beta} T^{(21)}_{\gamma\delta\varepsilon\lambda} \left\{ q_1^2 I_{2\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon\lambda} + q_2^2 I_{1\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon\lambda} \right\}$$

$$+ \text{termes en } R^{-9}$$

$$
\begin{aligned}
V_{disp.} = & -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\Big[\frac{1}{6}\,T^{(21)}_{\alpha\beta}T^{(21)}_{\gamma\delta}\,\alpha_{1\alpha,\gamma}\alpha_{2\beta,\delta} \\
& + \frac{1}{9}\,T^{(21)}_{\alpha\beta}T^{(21)}_{\gamma\delta\varepsilon}\left\{\alpha_{1\alpha,\gamma}A_{2\beta,\delta\varepsilon} - \alpha_{2\alpha,\gamma}A_{1\beta,\delta\varepsilon}\right\} \\
& - \frac{1}{27}\left\{T^{(21)}_{\alpha\delta}T^{(21)}_{\beta\gamma\varepsilon\lambda} + T^{(21)}_{\alpha\varepsilon\lambda}T^{(21)}_{\beta\gamma\delta}\right\}A_{1\alpha,\beta\gamma}A_{2\delta,\varepsilon\lambda} \\
& + \frac{1}{45}\,T^{(21)}_{\alpha\beta}T^{(21)}_{\gamma\delta\varepsilon\lambda}\left\{\alpha_{1\alpha,\gamma}E_{2\beta,\delta\varepsilon\lambda} + \alpha_{2\alpha,\gamma}E_{1\beta,\delta\varepsilon\lambda}\right\} \\
& + \frac{1}{18}\,T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma}T^{(21)}_{\delta\varepsilon\lambda}\left\{\alpha_{1\alpha,\delta}C_{2\beta\gamma,\varepsilon\lambda} + \alpha_{2\alpha,\delta}C_{1\beta\gamma,\varepsilon\lambda}\right\} \\
& + \text{termes en } R^{-9}\Big] \qquad \text{(voir remarque 5)}
\end{aligned}
$$

Pour obtenir l'expression analytique des différentes énergies d'interaction, il est nécessaire d'exprimer les composantes des tenseurs utilisés précédemment. Seul les tenseurs T admettent des composantes qui sont indépendantes de la structure électronique des deux partenaires du couple et ne dépendent que de leur position relative dans l'espace. Les autres tenseurs considérés ci-dessus dépendent de la structure moléculaire envisagée (cf. § 3).

Les expressions des différentes composantes non nulles des tenseurs T ont été calculées jusqu'au 7^{e} ordre inclus dans un repère cartésien fixe OXYZ dont l'origine O coïncide dans la suite de ce travail avec le centre de masse de la molécule 1. Nous ne donnerons pas ici la liste exhaustive de ces composantes, que l'on trouvera dans la référence [8], déterminées par dérivations successives de R^{-1} et analyse systématique des différentes

---

Remarque 5 : L'expression de $V_{disp.}$ a été simplifiée en considérant l'approximation usuelle d'Unsöld et London [7b] qui consiste à approcher le dénominateur du second ordre obtenu par la théorie des perturbations par

$$\frac{1}{(E_r^{(1)}-E_o^{(1)})+(E_s^{(2)}-E_o^{(2)})} = \frac{U_1U_2(1+\Delta)}{(U_1+U_2)(E_r^{(1)}-E_o^{(1)})(E_s^{(2)}-E_o^{(2)})}$$

où Δ est supposé suffisamment faible pour pouvoir être négligé dans le calcul.

composantes. Le nombre de composantes non nulles du tenseur T est donné par le tableau suivant :

1e ordre	2e ordre	3e ordre	4e ordre	5e ordre	6e ordre	7e ordre
1	3	7	21	61	183	547

Il est maintenant nécessaire d'étudier séparément le cas des molécules tétraédriques et celui des molécules octaédriques pour lesquels nous avons procédé à l'explicitation des différentes composantes des tenseurs multipolaires et de polarisabilité mis en jeu à l'ordre considéré dans ce travail.

3. GROUPE Td (MOLECULE TETRAEDRIQUE) ET GROUPE Oh (MOLECULE OCTAEDRIQUE)

MOLECULES XY_4

Dans la configuration d'équilibre, les atomes Y occupent les sommets d'un tétraèdre régulier dont X est le centre (cf. figure 1). Si on n'envisage que les opérations de rotation autour des axes du tétraèdre régulier, on définit un groupe T, si on envisage en plus les plans de symétrie de ce tétraèdre on obtient le groupe Td.

Un tétraèdre régulier possède comme axes de symétrie les quatre bissectrices des angles trièdres issus des sommets qui sont des axes d'ordre 3 (notés C_3) et les trois droites joignant les milieux des côtés opposés qui sont les axes d'ordre 2 (notés C_2). A ces deux ensembles d'axes de symétrie correspondent les 12 opérations groupées en classes :

$$E, \quad 4C_3, \quad 4C_3^2, \quad 3C_2$$

Si en plus des axes de symétrie d'ordres 3 et 2 on considère les 6 plans bissecteurs des angles dièdres dont les sommets coïncident avec les arêtes du tétraèdre, les axes C_2 situés dans ces plans bissecteurs sont également des axes S_4 alternés définissant des rotations impropres. En conséquence, les opérations correspondantes sont :

- l'identité E
- les huit rotations C_3 et C_3^2 autour des 4 axes d'ordre 3
- les trois rotations autour des 3 axes C_2 d'ordre 2
- les six réflexions par rapport aux 6 plans σ_d
- les six rotations S_4 et S_4^3 autour des 3 axes alternés d'ordre 4

soit, au total 24 opérations groupées en 5 classes. Le tableau de caractères du groupe T_d est donc le suivant :

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1

où A_1 définit la représentation irréductible totalement symétrique de degré 1.

MOLECULES XY_6

La molécule XY_6 est telle que l'atome X soit au centre d'un cube, les atomes Y se trouvant au centre des faces de ce cube (cf. figure 2). Si on n'envisage que les opérations de rotation autour des axes de symétrie du cube, on définit alors les

opérations de symétrie du groupe O. Les axes de symétrie d'un cube sont :

- les quatre axes joignant les sommets opposés qui sont des axes C_3 d'ordre 3
- les trois axes passant par les points de rencontre des diagonales de deux carrés opposés. Ce sont des axes C_4 d'ordre 4
- les six axes qui passent par les milieux de deux côtés opposés. Ce sont des axes C_2' d'ordre 2.

A ces trois types d'axes de symétrie correspondent 24 opérations qui sont :

- l'identité E
- les huit rotations C_3 et C_3^2 autour des 4 axes C_3
- les six opérations C_2' de rotation autour des axes C_2'
- les neuf opérations C_4, $C_4^2 \equiv C_2$, C_4^3 correspondant à chacun des trois axes C_4 d'ordre 4, qui se groupent en deux classes $6C_4$ et $3C_2$.

Le groupe O est donc défini par les classes :

$$E, \quad 8C_3, \quad 3C_2, \quad 6C_4, \quad 6C_2'$$

Si en plus, on tient compte de tous les plans de symétrie attachés à un cube, on définit le groupe O_h dont le tableau de caractère est ci-après, où A_{1g} définit la représentation irréductible totalement symétrique de degré 1.

Connaissant le tableau de caractère des groupes T_d et O_h il est alors possible de déterminer le nombre de constantes indépendantes nécessaires pour décrire les différents tenseurs utilisés (autres que les tenseurs T), tenseurs qui sont fonctions de la répartition électronique dans chaque molécule (voir

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
F_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

remarque 6). Ce calcul a été effectué par la théorie des groupes par extension de la méthode de la référence [9]. Il est alors possible de dresser les tables 1 et 2 qui concernent les différents tenseurs utilisés, et celà pour les groupes T_d et O_h. Il est à préciser qu'une étude similaire a été faite en ce qui concerne une molécule linéaire (groupe $C_{\infty v}$) et un atome (sphère) [8]. D'après la référence [9] le nombre de composantes indépendantes des tenseurs décrivant les énergies d'interactions pour des molécules appartenant à un groupe de symétrie donné est égal, pour chaque tenseur étudié, au nombre de représentations irréductibles totalement symétriques de degré 1 du groupe de symétrie étudié dans la représentation définie par la grandeur moléculaire considérée. Les résultats relatifs au cas d'une molécule linéaire du type $C_{\infty v}$, d'une molécule tétraédrique (groupe de symétrie T_d), d'une molécule octaédrique (groupe de symétrie

---

Remarque 6 : Les tenseurs de polarisabilité introduits précédemment décrivent, aussi bien pour l'énergie d'induction que pour celle de dispersion, les propriétés de réponse d'une des structures moléculaires en présence, par rapport aux gradients d'ordre croissant du potentiel créé par l'autre structure.

O_h), et d'un atome (sphère) sont donnés dans la table 3. Les tenseurs moments multipolaires et de polarisabilité intervenant dans le potentiel d'interaction défini précédemment caractérisent des propriétés liées à la répartition électronique dans chaque molécule. En tenant compte de la table précédente, il faut alors déterminer les différentes composantes de ces tenseurs dans un référentiel lié à la molécule considérée (voir remarque 7). En ce qui concerne la molécule tétraédrique (octaédrique) le système d'axes Oxyz lié à la molécule est défini par les axes de symétrie d'ordre quatre du cube associé au tétraèdre (à l'octaèdre) (cf : figures 1 et 2). Compte tenu de la table 3, du fait que pour ces types de molécules les variables x, y et z sont des variables muettes, et considérant les propriétés de symétrie relatives à chacun des tenseurs utilisés (voir remarque 8) il est alors possible de déterminer les composantes indépendantes des tenseurs cités précédemment. Cette détermination a été faite par la théorie des groupes, ces composantes apparaissant sous forme de combinaisons linéaires qui sont du type totalement symétrique de degré 1 [8]. C'est ainsi que l'on obtient aussi bien pour une molécule tétraédrique qu'octaédrique :

$$\Phi_{xxyy} = \Phi_{xyxy} = \Phi_{xyyx} = \Phi_{yyxx} = \Phi_{yxyx} = \Phi_{yxxy}$$

$$= \Phi_{xxzz} = \Phi_{xzxz} = \Phi_{xzzx} = \Phi_{zzxx} = \Phi_{zxzx} = \Phi_{zxxz}$$

$$= \Phi_{yyzz} = \Phi_{yzyz} = \Phi_{yzzy} = \Phi_{zzyy} = \Phi_{zyzy} = \Phi_{zyyz}$$

$$= -\frac{1}{2}\Phi_{xxxx} = -\frac{1}{2}\Phi_{yyyy} = -\frac{1}{2}\Phi_{zzzz} \equiv -\frac{1}{2}\Phi$$

Remarque 8 : Par exemple, le tenseur $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ du 4e ordre qui admet au total 81 composantes non nulles admet en réalité 21 composantes indépendantes par suite de la symétrie en α, β, γ, δ.

Remarque 7 : Dans ce travail, nous n'expliciterons que les composantes des tenseurs que nous utiliserons par la suite et celà uniquement pour les molécules tétraédriques et octaédriques. Les autres résultats sont donnés dans la référence [8].

$$\alpha_{x,x} = \alpha_{y,y} = \alpha_{z,z} \equiv \alpha$$

$$C_{zz,xx} = C_{xx,zz} = C_{zz,yy} = C_{yy,zz} = C_{xx,yy} = C_{yy,xx}$$

$$= -\frac{1}{2} C_{yy,yy} = -\frac{1}{2} C_{xx,xx} = -\frac{1}{2} C_{zz,zz}$$

$$C_{xy,xy} = C_{yx,yx} = C_{yx,xy} = C_{xy,yx} = C_{zx,zx} = C_{zx,xz}$$

$$= C_{xz,zx} = C_{xz,xz} = X_{zy,yz} = C_{yz,yz} = C_{yz,zy} = C_{zy,zy}$$

$$E_{x,xyy} = E_{x,yxy} = E_{x,yyx} = E_{x,xzz} = E_{x,zxz} = E_{x,zzx}$$

$$= E_{y,yxx} = E_{y,xyx} = E_{y,xxy} = E_{y,yzz} = E_{y,zyz} = E_{y,zzy}$$

$$= E_{z,zxx} = E_{z,xzx} = E_{z,xxz} = E_{z,zyy} = E_{z,yzy} = E_{z,yyz}$$

$$= -\frac{1}{2} E_{x,xxx} = -\frac{1}{2} E_{y,yyy} = -\frac{1}{2} E_{z,zzz} \equiv -\frac{1}{2} E$$

Il est à noter que pour la molécule tétraédrique seulement (cf : table 3) on obtient aussi :

$$\Omega_{xyz} = \Omega_{xzy} = \Omega_{yxz} = \Omega_{yzx} = \Omega_{zxy} = \Omega_{zyx} \equiv \Omega$$

$$A_{x,yz} = A_{x,zy} = A_{y,xz} = A_{y,zx} = A_{z,xy} = A_{z,yx} \equiv A$$

(Notons (cf : table 3) que pour une molécule octaédrique ces deux tenseurs sont nuls). La détermination des énergies d'interactions relatives à deux molécules nécessite le choix d'un système d'axes fixes OXYZ lié au couple moléculaire. Celà impose un changement de coordonnées qui permet de passer des coordonnées relatives aux coordonnées définies dans le trièdre OXYZ. Expliquons rapidement ce changement de coordonnées. Si les indices α, β, γ,... se rapportent aux composantes du tenseur considéré dans la base du trièdre Oxyz lié à la molécule, et si les

indices i, j, k... se réfèrent à celles du trièdre OXYZ ; alors en notant ℓ_i, ℓ_j, ℓ_k,... les composantes sur les axes OX, OY, OZ d'un vecteur unitaire $\vec{\ell}$ porté par l'un des axes liés à la molécule (Ox, Oy ou Oz) on en déduit que les formules de changement de base pour un tenseur X respectivement d'ordre 1,2,3, 4,... seront

$$X_i = \sum_\alpha \ell_{i\alpha} X_\alpha$$

$$X_{ij} = \sum_{\alpha\beta} \ell_{i\alpha}\ell_{j\beta} X_{\alpha\beta}$$

$$X_{ijk} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \ell_{i\alpha}\ell_{j\beta}\ell_{k\gamma} X_{\alpha\beta\gamma}$$

$$X_{ijk\ell} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \ell_{i\alpha}\ell_{j\beta}\ell_{k\gamma}\ell_{\ell\delta} X_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

etc...

C'est ainsi, qu'en notant $\vec{\ell}$, $\vec{m}$, $\vec{n}$ les vecteurs unitaires portés respectivement par les trois axes du référentiel lié à la molécule tétraédrique (octaédrique) il a été possible d'obtenir dans le trièdre lié au couple moléculaire les expressions suivantes : (voir remarque 9)

$$\Omega_{ijk} = \Omega\left\{\ell_i m_j n_k + \ell_i m_k n_j + \ell_j m_i n_k + \ell_j m_k n_i + \ell_k m_i n_j + \ell_k m_j n_i\right\}$$

avec $\Omega = 0$ pour une molécule octaédrique

$$\Phi_{ijkh} = \frac{1}{2}\Phi\left\{5(\ell_i\ell_j\ell_k\ell_h + m_i m_j m_k m_h + n_i n_j n_k n_h) - (\delta_{ij}\delta_{kh} + \delta_{ik}\delta_{jh} + \delta_{ih}\delta_{jk})\right\}$$

où δ_{ab} est le symbole de Kronecker

Remarque 9 : Les résultats relatifs à une molécule appartenant au groupe $C_{\infty v}$ sont donnés dans la référence [8].

$$\alpha_{i,j} = \alpha\delta_{i,j}$$

$$A_{i,jk} = A\left\{\ell_i m_j n_k + \ell_i m_k n_j + \ell_j m_i n_k + \ell_j m_k n_i + \ell_k m_i n_j + \ell_k m_j n_i\right\}$$

avec A = 0 pour une molécule octaédrique

$$C_{ij,kh} = \frac{1}{2} C_{zz,zz}\left\{3(\ell_i\ell_j\ell_k\ell_h + m_i m_j m_k m_h + n_i n_j n_k n_h) - \delta_{ij}\delta_{kh}\right\} + C_{zy,zy}\left\{\delta_{ik}\delta_{jh} + \delta_{ih}\delta_{jk} - 2(\ell_i\ell_j\ell_k\ell_h + m_i m_j m_k m_h + n_i n_j n_k n_h)\right\}$$

$$E_{i,jkh} = \frac{1}{2} E\left\{5(\ell_i\ell_j\ell_k\ell_h + m_i m_j m_k m_h + n_i n_j n_k n_h) - (\delta_{ij}\delta_{kh} + \delta_{ik}\delta_{jh} + \delta_{ih}\delta_{jk})\right\}$$

Nous sommes donc en possession du potentiel d'interaction aux grandes distances entre deux molécules quelconques jusqu'aux termes en R^{-8} inclus et des expressions (relatives au référentiel OXYZ lié au couple moléculaire) des tenseurs des moments multipolaires et de polarisabilité intervenant dans ce potentiel en considérant que l'une au moins des deux molécules du couple est une molécule tétraédrique ou octaédrique. Il est alors possible de déterminer l'expression analytique de l'énergie potentielle d'interaction. C'est ce qui a été fait pour les couples moléculaires suivants :

molécule tétraédrique - atome
molécule tétraédrique - molécule linéaire
molécule tétraédrique - molécule tétraédrique
molécule octaédrique - atome
molécule octaédrique - molécule linéaire
molécule octaédrique - molécule octaédrique
molécule octaédrique - molécule tétraédrique

Etudions maintenant ces différentes interactions.

4. EXPRESSION ANALYTIQUE DE L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION

Il faut tout d'abord expliciter le potentiel d'interaction, pour les différents couples cités précédemment, en fonction des angles caractérisant les molécules considérées. Prenons comme exemple l'interaction d'une molécule tétraédrique (affectée de l'indice 1) et d'une molécule linéaire (affectée de l'indice 2). D'après la figure 3 les angles ζ_{1x}, ζ_{1y}, ζ_{1z} et φ_1 caractérisent la molécule tétraédrique tandis que ζ_2 et φ_2 sont relatifs à la molécule linéaire. L'angle φ_i est l'angle que fait la projection de O_iZ_i dans le plan $Y_iO_iX_i$ et l'axe O_iX_i (voir remarque 10), l'angle ζ_{iz} repère l'axe O_iz_i par rapport à l'axe O_iZ_i. Il est alors facile de montrer que la matrice de passage du référentiel lié au couple moléculaire est défini par :

$$\begin{pmatrix} \sin\zeta_2 \cos\varphi_2 \\ \sin\zeta_2 \sin\varphi_2 \\ -\cos\zeta_2 \end{pmatrix}$$

alors que pour la molécule tétraédrique cette matrice s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \dfrac{\cos\zeta_x\cos\zeta_z\cos\varphi_2-\cos\zeta_y\sin\varphi_2}{\sin\zeta_z} & \dfrac{\cos\zeta_x\cos\zeta_z\sin\varphi_2+\cos\zeta_y\cos\varphi_2}{\sin\zeta_z} & -\cos\zeta_x \\ \dfrac{\cos\zeta_y\cos\zeta_z\cos\varphi_2+\cos\zeta_x\sin\varphi_2}{\sin\zeta_z} & \dfrac{\cos\zeta_y\cos\zeta_z\sin\varphi_2-\cos\zeta_x\cos\varphi_2}{\sin\zeta_z} & -\cos\zeta_y \\ -\sin\zeta_z\cos\varphi_2 & -\sin\zeta_z\sin\varphi_2 & -\cos\zeta_z \end{pmatrix}$$

Remarque 10 : Dans le cas d'une molécule linéaire les angles ζ et φ repèrent l'orientation du système d'axes lié à la molécule par rapport au référentiel lié au couple. Ces deux angles fixent la direction de l'axe Oz.

Il est alors possible d'expliciter l'énergie potentielle d'interaction en fonction de ces angles [8]. A titre d'exemple écrivons la première contribution au potentiel électrostatique dans le cas de l'interaction T_d-$C_{\infty v}$

$$V_{\Omega_1\mu_2} = -\,6\,\frac{\Omega_1\mu_2}{R^5}\left\{4\cos\,\zeta_2\,A + B\right\}$$

où $A = \cos\,\zeta_x\,\cos\,\zeta_y\,\cos\,\zeta_z$

$$B = \frac{\sin\,\zeta_2}{\sin\,\zeta_z}\Big\{(1 - 3\cos^2\zeta_z)(\cos\,\zeta_x\,\cos\,\zeta_y\,\cos\,\varphi + (\cos^2\zeta_x - \cos^2\zeta_y)\cos\,\zeta_z\,\sin\,\varphi\Big\}$$

avec $\varphi = |\varphi_2 - \varphi_1|$

On peut montrer alors que les expressions analytiques des différents termes composant le potentiel d'interaction peuvent s'exprimer en fonction des vecteurs unitaires $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$, $\vec{e}_2$ et $\vec{R}_o$ des axes Ox, Oy, Oz du référentiel lié à la molécule tétraédrique, de l'axe de la molécule linéaire et de l'axe intermoléculaire (cf : figure 3). C'est ainsi que la précédente contribution s'écrit :

$$V_{\Omega_1\mu_2} = -\,6\,\frac{\Omega_1\mu_2}{R^5}\left\{7(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_2)K - L\right\}$$

avec

$$K = (\vec{R}_o\cdot\vec{e}_x)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_y)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_z)$$

$$L = (\vec{e}_2\cdot\vec{e}_x)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_y)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_z) + (\vec{e}_2\cdot\vec{e}_y)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_x)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_z) + (\vec{e}_2\cdot\vec{e}_z)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_x)(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_y)$$

Donnons maintenant les expressions analytiques de l'énergie potentielle d'interaction pour les couples étudiés jusqu'aux termes en R^{-8} inclus.

a) Molécule tétraédrique - atome

Dans ce cas, $V_{elec} = 0$ et V_{ind} est négligeable car la première contribution (octopôle - octopôle induit : $V_{\Omega_1\alpha_2\Omega_1}$) est proportionnelle à R^{-10}. Donc, seul le potentiel de dispersion est à considérer :

$$V_{disp} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{1}{R^6}\left\{\alpha_1\alpha_2 - \frac{8\alpha_2A_1}{R}K + \frac{5\alpha_1C_2}{R^2} + \frac{5}{6}\frac{\alpha_2E_1}{R^2}\left[5P-3\right] + \frac{1}{4}\frac{\alpha_2}{R^2}(3C_{1zz,zz}-4C_{1zy,zy})\left[5P-3\right] + \frac{3\alpha_2}{R^2}(C_{1zz,zz}+2C_{1zy,zy})\right\}$$

où les fonctions K et P sont données dans l'appendice 1.

b) Molécule tétraédrique - molécule linéaire

Dans ce cas, les trois contributions au potentiel intermoléculaire à longue distance sont données par (voir remarque 11)

$$V_{élec} = V_{\Omega_1\mu_2} + V_{\Omega_1\theta_2} + V_{\Phi_1\mu_2} + V_{\Phi_1\theta_2} + V_{\Omega_1\Omega_2} + V_{\Phi_1\Omega_2} + V_{\Omega_1\Phi_2}$$

avec

$$V_{\Omega_1\mu_2} = -6\frac{\Omega_1\mu_2}{R^5}\left\{7(\vec{R}_o.\vec{e}_2)K - L\right\}$$

$$V_{\Omega_1\theta_2} = -3\frac{\Omega_1\theta_2}{R^6}\left\{7[9(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2-1]K - 14(\vec{R}_o.\vec{e}_2)L + 2M\right\}$$

Remarque : Les seules contributions que nous considérerons ici seront celles qui font intervenir des paramètres moléculaires connus ou déterminés dans ce travail.

$$V_{\Phi_1\mu_2} = -\frac{5}{2}\frac{\Phi_1\mu_2}{R^6}\left\{(\vec{R}_o.\vec{e}_2)[7 - 9P] - 4Q\right\}$$

$$V_{\Phi_1\theta_2} = \frac{15}{4}\frac{\Phi_1\theta_2}{R^7}\left\{1 - 27(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 3\left[1 - 11(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2\right]P + 24(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q - 8R\right\}$$

$$V_{\Omega_1\Omega_2} = -3\frac{\Omega_1\Omega_2}{R^7}\left\{21(\vec{R}_o.\vec{e}_2)\left[11(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 3\right]K + 7\left[1 - 9(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2\right]L + 14(\vec{R}_o.\vec{e}_2)M - 2N\right\}$$

$$V_{\Phi_1\Omega_2} = \frac{5}{4}\frac{\Phi_1\Omega_2}{R^8}\left\{3(\vec{R}_o.\vec{e}_2)\left[19 - 117(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2\right] + 33(\vec{R}_o.\vec{e}_2)\left[13(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 3\right]P + 36\left[11(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 1\right]Q - 216(\vec{R}_o.\vec{e}_2)R - 8S\right\}$$

$$V_{\Omega_1\Phi_2} = -\frac{21}{4}\frac{\Omega_1\Phi_2}{R^8}\left\{3\left[3 - 66(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 + 143(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4\right]K + 12(\vec{R}_o.\vec{e}_2)\left[3 - 11(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2L\right] + 4\left[9(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 1\right]M - 8(\vec{R}_o.\vec{e}_2)N\right\}$$

d'autre part

$$V_{ind} = V_{\mu_2\alpha_1\mu_2} + V_{\mu_2\alpha_1\theta_2} + V_{\mu_2A_1\mu_2} + V_{\theta_2\alpha_1\theta_2} + V_{\mu_2\alpha_1\Omega_2} + V_{\mu_2C_{1zz,zz}\mu_2} + V_{\mu_2C_{2zy,zy}\mu_2} + V_{\mu_2A_1\theta_2} + V_{\mu_2E_1\mu_2}$$

avec

$$V_{\mu_2\alpha_1\mu_2} = -\frac{1}{2}\frac{\mu_2\alpha_1\mu_2}{R^6}\left\{1 + 3(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2\right\}$$

$$V_{\mu_2\alpha_1\theta_2} = -6\frac{\mu_2\alpha_1\theta_2}{R^7}\left\{(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^3\right\}$$

$$V_{\mu_2A_1\mu_2} = -2\frac{\mu_2A_1\mu_2}{R^7}\left\{-45(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2K + 11(\vec{R}_o.\vec{e}_2)L - 2M\right\}$$

$$V_{\theta_2\alpha_1\theta_2} = -\frac{9}{8}\frac{\theta_2\alpha_1\theta_2}{R^8}\left\{5(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4 - 2(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 + 1\right\}$$

$$V_{\mu_2\alpha_1\Omega_2} = -\frac{1}{2}\frac{\mu_2\alpha_1\Omega_2}{R^8}\left\{25(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4 - 6(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 3\right\}$$

$$V_{\mu_2C_1zz,zz\mu_2} = -\frac{9}{4}\frac{\mu_2C_1zz,zz\mu_2}{R^8}\left\{(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2[-19 + 25P] + 20(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q - 8R\right\}$$

$$V_{\mu_2C_1zy,zy\mu_2} = 3\frac{\mu_2C_1zy,zy\mu_2}{R^8}\left\{-2 + (\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2[-23 + 25P] + 20(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q - 8R\right\}$$

$$V_{\mu_2A_1\theta_2} = \frac{\mu_2A_1\theta_2}{R^8}\left\{90(\vec{R}_o.\vec{e}_2)[6(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 1]K + [11 - 155(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2]L + 38(\vec{R}_o.\vec{e}_2)M - 6N\right\}$$

$$V_{\mu_2E_1\mu_2} = -\frac{1}{4}\frac{\mu_2E_1\mu_2}{R^8}\left\{-6 - 172(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 + 210(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2P + 160(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q - 60R\right\}$$

Enfin

$$V_{disp} = V_{\alpha_1\alpha_2} + V_{A_1\alpha_2} + V_{\alpha_1 A_{2\parallel}} + V_{\alpha_1 A_{2\perp}} + V_{A_1 A_{2\parallel}} + V_{A_1 A_{2\perp}}$$

$$+ V_{E_1\alpha_2} + V_{\alpha_1 E_{2\parallel}} + V_{\alpha_1 E_{2\perp}} + V_{C_{1zz,zz}\alpha_2} + V_{C_{1zy,zy}\alpha_2}$$

$$+ V_{\alpha_1 C_{2zz,zz}} + V_{\alpha_1 C_{2yy,yy}} + V_{\alpha_1 C_{2zy,zy}}$$

avec

$$V_{\alpha_1\alpha_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{1}{R^6}\left\{\alpha_1\alpha_2 + \frac{1}{6}\alpha_1(\alpha_{2\parallel}-\alpha_{2\perp})\left[3(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 1\right]\right\}$$

$$V_{A_1\alpha_2} = -\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{A_1}{R^7}\left\{-12\alpha_2 K + (\alpha_{2\parallel}-\alpha_{2\perp})\left[4 - 45(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2\right]K + 11(\vec{R}_o.\vec{e}_2)L - 2M\right\}$$

$$V_{\alpha_1 A_{2\parallel}} = -3\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 A_{2\parallel}}{R^7}(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^3$$

$$V_{\alpha_1 A_{2\perp}} = -2\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 A_{2\perp}}{R^7}\left\{3(\vec{R}_o.\vec{e}_2) - 2(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^3\right\}$$

$$V_{A_1A_{2\parallel}} = \frac{1}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{A_1A_{2\parallel}}{R^8}\left\{90\left[6(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^3 - (\vec{R}_o.\vec{e}_2)\right]K - \left[155(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 11\right]L + 38(\vec{R}_o.\vec{e}_2)M - 6N\right\}$$

$$V_{A_1A_{2\perp}} = \frac{2}{3}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{A_1A_{2\perp}}{R^8}\left\{30\left[7(\vec{R}_o.\vec{e}_2) - 18(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^3\right]K + \left[155(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 23\right]L - 38(\vec{R}_o.\vec{e}_2)M + 6N\right\}$$

$$V_{E_1\alpha_2} = -\frac{1}{8}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{E_1}{R^8}\Big\{10\alpha_{2\perp}[5P-3] + (\alpha_{2\parallel}-\alpha_{2\perp})$$
$$[-6 + 2(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2(105P-86)$$
$$+ 160(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q - 60R]\Big\}$$

$$V_{\alpha_1 E_{2\parallel}} = -\frac{1}{4}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 E_{2\parallel}}{R^8}\Big\{25(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4 - 6(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 3\Big\}$$

$$V_{\alpha_1 E_{2\perp}} = \frac{3}{8}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 E_{2\perp}}{R^8}\Big\{25(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4 - 42(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 + 9\Big\}$$

$$V_{C_{1zz,zz}\alpha_2} = -\frac{9}{8}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{C_{1zz,zz}}{R^8}\Big\{\alpha_{2\perp}(1+5P) + (\alpha_{2\parallel}-\alpha_{2\perp})$$
$$\Big[(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2(-19+25P) + 20(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q - 8R\Big]\Big\}$$

$$V_{C_{1zy,zy}\alpha_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{C_{1zy,zy}}{R^8}\Big\{\alpha_{2\perp}(9-2P) + (\alpha_{2\parallel}-\alpha_{2\perp})$$
$$\Big[2 + (\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2(23-25P)$$
$$- 20(\vec{R}_o.\vec{e}_2)Q + 8R\Big]\Big\}$$

$$V_{\alpha_1 C_{2zz,zz}} = -\frac{3}{4}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 C_{2zz,zz}}{R^8}\Big\{10(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4 - 1\Big\}$$

$$V_{\alpha_1 C_{2yy,yy}} = -\frac{3}{4}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 C_{2yy,yy}}{R^8}\Big\{5(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4 - 18(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 + 13\Big\}$$

$$V_{\alpha_1 C_{2zy,zy}} = -3\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 C_{2zy,zy}}{R^8}\Big\{1 + 6(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^2 - 5(\vec{R}_o.\vec{e}_2)^4\Big\}$$

où les fonctions K, L,...S sont définies dans l'appendice 1.

c) Molécule tétraédrique - molécule tétraédrique

Dans ce cas V_{ind} est négligeable car la première contribution (octopôle - octopôle induit $V_{\Omega_1\alpha_2\Omega_1}$ et $V_{\Omega_2\alpha_1\Omega_2}$) est proportionnelle à R^{-10}. Ainsi les deux seules contributions au potentiel intermoléculaire à longue distance sont :

$$V_{élec} = V_{\Omega_1\Omega_2} + V_{\Omega_1\Phi_2} + V_{\Phi_1\Omega_2}$$

avec

$$V_{\Omega_1\Omega_2} = -\frac{12}{5}\frac{\Omega_1\Omega_2}{R^7}\left\{693K_1K_2 - 63B + 7C - D\right\}$$

$$V_{\Omega_1\Phi_2} = \frac{3}{2}\frac{\Omega_1\Phi_2}{R^8}\left\{297K_1 - 235K_1P_2 - 132F(1,2) + 28G(1,2) + 8H(1,2)\right\}$$

$$V_{\Phi_1\Omega_2} = -\frac{3}{2}\frac{\Phi_1\Omega_2}{R^8}\left\{297K_2 - 235K_2P_1 - 132F(2,1) + 28G(2,1) + 8H(2,1)\right\}$$

et

$$V_{disp} = V_{\alpha_1\alpha_2} + V_{\alpha_1A_2} + V_{A_1\alpha_2} + V_{A_1A_2} + V_{\alpha_1E_2} + V_{E_1\alpha_2} + V_{\alpha_1C_2} + V_{C_1\alpha_2}$$

avec

$$V_{\alpha_1\alpha_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6}$$

$$V_{\alpha_1A_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\,8\,\frac{\alpha_1A_2}{R^7}\,K_2$$

$$V_{A_1\alpha_2} = \frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\,8\,\frac{A_1\alpha_2}{R^7}\,K_1$$

$$V_{A_1A_2} = \frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\,\frac{4}{9}\,\frac{A_1A_2}{R^8}\left\{1620K_1K_2 - 155B + 19C - 3D\right\}$$

$$V_{\alpha_1 E_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{5}{6}\frac{\alpha_1 E_2}{R^8}\left\{5P_2 - 3\right\}$$

$$V_{E_1\alpha_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{5}{6}\frac{E_1\alpha_2}{R^8}\left\{5P_1 - 3\right\}$$

$$V_{\alpha_1 C_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{1}{4}\frac{\alpha_1}{R^8}\left\{5(3C_{2zz,zz} - 4C_{2zy,zy})P_2 + 3(C_{2zz,zz} + 12C_{2zy,zy})\right\}$$

$$V_{C_1\alpha_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{1}{4}\frac{\alpha_2}{R^8}\left\{5(3C_{1zz,zz} - 4C_{1zy,zy})P_1 + 3(C_{1zz,zz} + 12C_{1zy,zy})\right\}$$

où les fonctions K_1, K_2,...$H(1,2)$ sont données dans l'appendice 1.

d) Molécule octaédrique - atome

Dans ce cas $V_{elec.} = 0$ et $V_{ind.}$ est négligeable car la première contribution (hexadécapôle - hexadécapôle induit : $V_{\phi_{||}\alpha_2\phi_1}$) est proportionnelle à R^{-12}. Donc la seule contribution au potentiel intermoléculaire est $V_{disp.}$ que l'on détermine à partir de l'expression obtenue précédemment lors de l'interaction entre une molécule tétraédrique et un atome (cf : § a) et en y faisant $A_1 = 0$ (cf : table 3).

d) Molécule octaédrique - molécule linéaire

Dans ce cas $V_{élec}$, V_{ind} et V_{disp} sont obtenus d'après les expressions déterminées lors de l'interaction entre une molécule tétraédrique et une molécule linéaire (cf : § b) en y faisant $\Omega_1 = A_1 = 0$ (cf : table 3).

f) Molécule octaédrique - molécule octaédrique

Dans ce cas V_{elec} et V_{ind} sont négligeables car les premières contributions (hexadécapôle - hexadécapôle : $V_{\Phi_1\Phi_2}$ d'une part et hexadécapôle - hexadécapôle induit : $V_{\Phi_1\alpha_2\Phi_1}$ et $V_{\Phi_2\alpha_1\Phi_2}$ d'autre part) sont respectivement proportionnelles à R^{-9} et R^{-12} (voir remarque 12). La seule contribution au potentiel intermoléculaire est alors V_{disp} obtenue à partir de l'expression du potentiel de dispersion lors de l'interaction entre deux molécules tétraédriques (cf : § c) en y faisant $A_1 = A_2 = 0$ (cr : table 3).

g) Molécule octaédrique - molécule tétraédrique

Dans ce cas V_{ind} est négligeable car la première contribution (hexadécapôle induit - octopôle et hexadécapôle - octopôle induit : $V_{\Omega_2\alpha_1\Phi_1}$ et $V_{\Phi_1\alpha_2\Omega_2}$) est proportionnelle à R^{-11}. Les contributions à $V_{élec}$ et V_{disp} sont obtenues à partir des expressions déterminées précédemment lors de l'interaction entre deux molécules tétraédriques (cf : § c) en y faisant $\Omega_1 = A_1 = 0$ (cf : table 3).

Si nous considérons les expressions des différents potentiels d'interaction étudiés précédemment, on peut constater qu'il intervient des termes dépendant des différents produits scalaires $(\vec{R}_o.\vec{e}_{ix})^m$, $(\vec{R}_o.\vec{e}_{iy})^n$, $(\vec{R}_o.\vec{e}_{iz})^p$, etc... où m, n, p $\in \mathbb{N}$.

Remarque 12 : Sous forme tensorielle le potentiel électrostatique hexadécapôle - hexadécapôle s'écrit :

$$\frac{1}{11025}\, T^{(21)}_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\lambda\eta\zeta}\, \Phi_{1\alpha\beta\gamma\delta}\, \Phi_{2\varepsilon\lambda\eta\zeta}$$

Afin d'expliciter ces différents produits il faut connaitre dans le référentiel lié à la molécule tétraédrique (octaédrique) les composantes des vecteurs unitaires $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$. Pour celà, il faut introduire les angles d'Euler α, β, γ définis par la figure 4 et l'angle ψ repérant l'axe intermoléculaire par rapport à la direction portant le paramètre d'impact b (cf : figure 3). On peut alors montrer que la matrice de passage des axes Oxyz à OXYZ se présente sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma-\sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$

et on obtient alors aisément les différents termes du potentiel d'interaction considéré en fonction des angles d'Euler relatifs à la molécule tétraédrique (octaédrique). Il est alors possible d'exprimer ces termes en fonction des matrices de rotation $D^k_{\lambda\mu}(\alpha\beta\gamma)$ [10] ce qui a nécessité la détermination effective de celles-ci jusqu'à l'ordre k = 4 que l'on trouvera dans l'appendice 2 (voir remarque 13). Citons comme exemple la fonction K définie précédemment et qui intervient dans $V_{\Omega_1\mu_2}$ (interactions T_d-$C_{\infty v}$, O_h-$C_{\infty v}$), $V_{\Omega_1\Omega_2}$ (interaction T_d-T_d), ... Ainsi, cette fonction s'explicite en fonction des angles d'Euler décrits ci-dessus et de l'angle ψ qui introduit la dynamique du choc sur la dépendance temporelle de l'énergie potentielle d'interaction.

Remarque 13 : Si l'on considère les interactions faisant intervenir une molécule linéaire, il faut expliciter les parties de l'énergie potentielle d'interaction relatives à la molécule linéaire en fonction des harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$ qui se déduisent des polynômes associés de Legendre jusqu'à l'ordre 4 [11,12] que l'on trouvera en appendice 2.

$$K = \left\{\frac{1}{4\sqrt{10}}\left(D^3_{-1,2} - D^3_{1,-2} - D^3_{-1,-2} + D^3_{1,2}\right) - \frac{1}{4\sqrt{6}}\left(D^3_{-3,-2} - D^3_{3,2}\right.\right.$$

$$\left.\left. - D^3_{-3,2} + D^3_{3,-2}\right)\right\}\sin\psi + i\left\{\frac{3}{2\sqrt{30}}\left(D^3_{0,-2} - D^3_{0,2}\right)\right.$$

$$\left. - \frac{1}{4}\left(D^3_{-2,2} - D^3_{2,-2} - D^3_{-2,-2} + D^3_{2,-2}\right)\right\}\cos\psi$$

$$+ \left\{\frac{1}{4\sqrt{6}}\left(D^3_{-3,-2} - D^3_{3,2} - D^3_{-3,2} + D^3_{3,-2}\right) - \frac{5}{4\sqrt{10}}\left(D^3_{-1,2}\right.\right.$$

$$\left.\left. - D^3_{1,-2} - D^3_{-1,-2} + D^3_{1,2}\right)\right\}\sin\psi\cos^2\psi$$

$$+ i\left\{\frac{1}{4}\left(D^3_{-2,2} - D^3_{2,-2} - D^3_{-2,-2} + D^3_{2,2}\right) - \frac{5}{2\sqrt{30}}\left(D^3_{0,-2} - D^3_{0,2}\right)\right\}\cos^3\psi$$

où i est le nombre complexe tel que $i^2 = -1$. Afin d'alléger l'écriture nous avons noté $D^k_{\lambda,\mu}$ au lieu de $D^k_{\lambda,\mu}(\alpha,\beta,\gamma)$. Donc, dans le cas général l'énergie potentielle d'interaction se présente sous la forme

$$V = \sum_{\{\eta\}} \sum_{\substack{k_1 \\ \lambda_1,\mu_1}} \sum_{\substack{k_2 \\ \lambda_2,\mu_2}} {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1\lambda_2}{}_{\mu_1\mu_2} C_{\{\eta\}}(R,\psi) D^{k_1}_{\lambda_1,\mu_1}(\alpha_1,\beta_1,\gamma_1) D^{k_2}_{\lambda_2,\mu_2}(\alpha_2,\beta_2,\gamma_2)$$

où le symbole $\{\eta\}$ représente le type d'interaction considéré. La dépendance temporelle du potentiel intermoléculaire est contenue dans les deux paramètres $R = R(t)$ et $\Psi = \Psi(t)$ qui déterminent la trajectoire relative des molécules d'un couple. Comme il est usuel de le faire, on a enfin présenté le potentiel intermoléculaire sous la forme :

$$V = V_{iso} + V_{aniso}$$

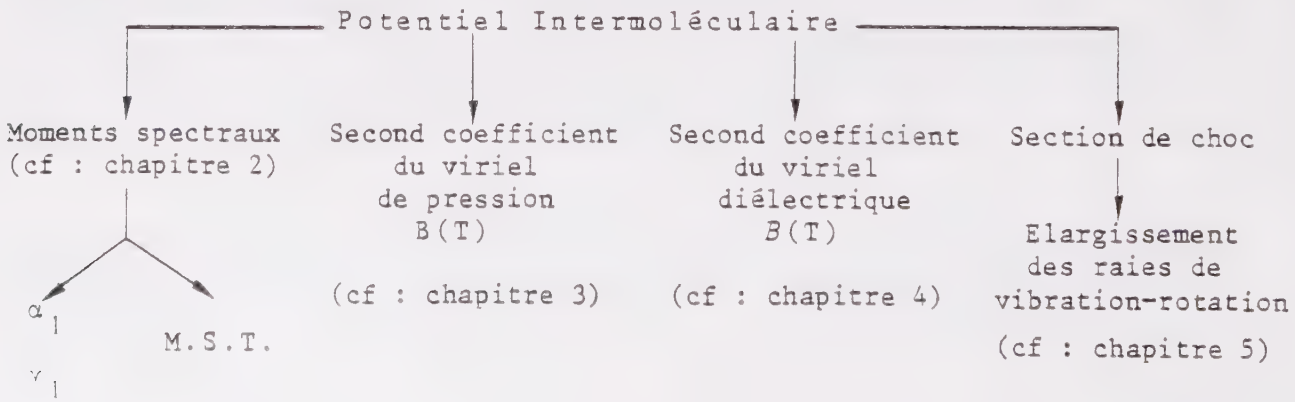
où V_{iso} représente les termes proportionnels à $D^o_{o,o} D^o_{o,o}$ et V_{aniso} tous les autres termes du développement dans l'expression de V donnée ci-dessus.

Il est à noter que V_{iso} comprend le terme isotrope de l'énergie de dispersion en R^{-6}. L'existence de cette contribution rend plus aisé le choix de l'énergie potentielle à court rayon d'action qui est mal connue : en effet, nous avons adopté le terme isotrope répulsif en R^{-12} de l'énergie potentielle de Lennard-Jones [13] (voir figure 5) ; c'est-à-dire $\frac{4\varepsilon\sigma^{12}}{R^{12}}$ où ε et σ (paramètres de Lennard-Jones) se définissent, pour une interaction entre deux molécules, à l'aide de relations empiriques usuelles :

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 . \varepsilon_2)^{1/2} \qquad \sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

Il est à noter que le choix de la forme répulsive du potentiel isotrope et des relations de combinaisons nous a été imposé par les données de la littérature disponibles pour les types de molécules considérées dans ce travail.

Etant désormais en possession d'une expression détaillée du potentiel intermoléculaire où l'un au moins des deux partenaires du couple est une molécule tétraédrique (octaédrique), il est alors possible de procéder à l'étude de certaines propriétés spectroscopiques ou thermodynamiques. C'est ainsi que nous avons focalisé notre intérêt sur la détermination de certains moments spectraux et de certains couples carrés moyens (mean squared torque), sur le second coefficient du viriel de pression et du viriel diélectrique et enfin sur les sections de choc qui conduisent aux largeurs des raies de vibration-rotation.



Avant d'étudier ces différentes propriétés, il est indispensable de préciser que de nombreux travaux ont porté sur l'évaluation des paramètres moléculaires caractéristiques des molécules considérées dans ce travail. Qu'ils soient d'origine expérimentale (méthodes des moments spectraux, méthode du second coefficient du viriel) ou théorique (détermination des orbitales moléculaires) les résultats concernant les valeurs des premiers moments permanents non nuls (octopôle et hexadécapôle pour les molécules à symétrie tétraédrique et hexadécapole pour les molécules à symétrie octaédrique) et des polarisabilités ont atteint une précision de l'ordre de quelques %. En revanche, il n'en est pas de même des hyperpolarisabilités qui font intervenir de façon plus complexe l'ensemble des états électroniques excités des molécules isolées à travers les éléments de matrice des moments multipolaires. Il est à noter cependant que, pour certains cas particuliers de molécules linéaires (halogénures alcalins) où les liaisons sont fortement ioniques, Buckingham [14] a pu proposer des valeurs approchées des constantes d'hyperpolarisabilité $A_{||}$ et $A_{\perp}$ en reliant celles-ci aux polarisabilités $\alpha_{||}$ et $\alpha_{\perp}$ de ces molécules. Néanmoins, une seconde méthode consiste à déterminer analytiquement l'énergie de dispersion par une méthode variationnelle qui permet ensuite l'évaluation numérique des paramètres caractérisant l'interaction ; cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter que la connaissance de l'état électronique fondamental du couple. Un calcul au premier ordre de dispersion en R^{-6} a été fait par Margenau [15] pour deux atomes. Herman [16] puis Robert [17] et Girardet [18] ont obtenu une expression de l'énergie potentielle de dispersion jusqu'aux termes en R^{-8} inclus pour des couples constitutés d'une molécule linéaire et d'un atome ou de deux molécules linéaires.

o o
o

CHAPITRE 2

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY, Mol.Phys. 31, 1789 (1976)

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY, Mol.Phys. 39, 501 (1980)

2. MOMENTS SPECTRAUX

Pour étudier les interactions moléculaires au sein d'un milieu gazeux, on s'intéresse, en spectroscopie, à leur influence sur le spectre d'absorption ou de diffusion. Nous considérons ici le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$; celui-ci est donné par la relation bien connue de Kubo [31]

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{3\hbar c V}\,\omega(1 - e^{-\beta\hbar\omega})G(\omega)$$

où V est le volume de l'enceinte contenant le gaz qui est en équilibre thermique à la température T, c la célérité de la lumière, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck, $\beta = \frac{1}{kT}$ et $G(\omega)$ la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du moment dipolaire :

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\,\langle u(0).u(t)\rangle dt$$

Cette fonction satisfait au principe de la balance détaillée $\left(G(-\omega) = e^{-\beta\hbar\omega}G(\omega)\right)$.
Les moments spectraux α (appelé également coefficient d'absorption intégré) et γ définis par Poll, Van Kranendonk et Gray, sont respectivement relatifs au moment d'ordre 1 et zéro de la fonction de corrélation $G(\omega)$

$$\alpha \equiv \int_0^{\infty} \alpha(\omega)\,d\omega = \frac{4\pi^2}{3\hbar c V}\int_{-\infty}^{+\infty} \omega G(\omega)\,d\omega$$

$$\gamma \equiv \frac{\beta\hbar}{2}\int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega)}{\omega\,\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}\,d\omega = \frac{2\pi^2\beta}{3cV}\int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega)\,d\omega$$

En effectuant le développement en densité (c'est-à-dire le nombre de molécules par unité de volume) de ces deux expressions

$$\alpha = \alpha_1 n^2 + \alpha_2 n^3 + \ldots$$

$$\gamma = \gamma_1 n^2 + \gamma_2 n^3 + \ldots$$

les quantités $\alpha_1 = \lim_{n\to 0} \frac{\alpha}{n^2}$ et $\gamma_1 = \lim_{n\to 0} \frac{\gamma}{n^2}$ peuvent s'écrire [8,28] :

$$\alpha_1 = \frac{\pi^2}{3c}.4\pi \int_0^{+\infty} <g\left\{\frac{|\nabla \mu_{12}|^2}{m_{12}} + \frac{1}{2} \sum_{k_1,k_2} \left(\frac{k_1(k_1+1)}{I_1} + \frac{k_2(k_2+1)}{I_2}\right)|\mu_{12}|^2\right\}>R^2 dR$$

$$\gamma_1 = \frac{\pi^2\beta}{3c}.4\pi \int_0^{+\infty} <g|\mu_{12}|^2>R^2 dR$$

où R est la distance intermoléculaire, m_{12} la masse réduite de la paire, I le moment d'inertie de la molécule, μ_{12} le moment dipolaire induit qui peut être exprimé en fonction des matrices de rotation $D^k_{\lambda\mu}(\alpha\beta\gamma)$ [8,28] défini dans l'appendice 2, et où le symbole <...> désigne une moyenne non pondérée sur toutes les orientations. L'appendice 3 donne les résultats relatifs aux différentes moyennes nécessaires à ce genre de calcul. Enfin, la fonction g est donnée par [26]

$$g = e^{-\beta V} = e^{-\beta(V_{iso}+V_{aniso})} \simeq e^{-\beta V_{iso}}(1 - \beta V_{aniso})$$

V_{iso} et V_{aniso} ont été définis à la fin du chapitre 1.
La détermination de α_1 et γ_1 est alors chose aisée car il ne reste plus qu'à évaluer les quantités

$$\int_0^\infty e^{-\beta V_{iso}} <|\mu_{12}|^2>R^2 dR \quad ; \quad \int_0^\infty e^{-\beta V_{iso}} <V_{aniso}|\mu_{12}|^2>R^2 dR$$

$$\int_0^\infty e^{-\beta V_{iso}} <|\nabla\mu_{12}|^2>R^2 dR \; ; \quad \int_0^\infty e^{-\beta V_{iso}} <V_{aniso}|\nabla\mu_{12}|^2>R^2 dR$$

Ceci conduit aux expressions suivantes dans le cas d'un gaz

composé de molécules tétraédriques (voir remarque 1)

$$\alpha_1 = \frac{384\pi^2\alpha^2}{5cI}\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\left\{I_{10}(y) + \frac{15}{4}\frac{I}{m\sigma^2}I_{12}(y)\right\}$$

$$+ \frac{800\pi^2\alpha^2}{7cI}\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\left\{I_{12}(y) + \frac{33}{10}\frac{I}{m\sigma^2}I_{14}(y)\right\}$$

$$+ \frac{256\pi^2\alpha^2\beta}{105cI}\left[54\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)^2\left\{I_{17}(y) + \frac{1}{2}\frac{I}{m\sigma^2}I_{19}(y)\right\}\right.$$

$$+ 160\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)\left\{I_{19}(y) + \frac{27}{16}\frac{I}{m\sigma^2}I_{21}(y)\right\}$$

$$\left. + 125\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2\left\{I_{21}(y) + \frac{3}{2}\frac{I}{m\sigma^2}I_{23}(y)\right\}\right]$$

$$- \frac{32768}{77}\frac{\pi^2\alpha^2\beta}{cI}\frac{\varepsilon A}{\alpha\sigma}\frac{\Omega\Phi}{\sigma^8}\left\{I_{18}(y) + \frac{49}{16}\frac{I}{m\sigma^2}I_{20}(y)\right\}$$

$$\gamma_1 = \frac{32\pi^2\alpha^2\beta}{5c}\frac{\Omega^2}{\sigma^7}I_{10}(y) + \frac{40\pi^2\alpha^2\beta}{7c}\frac{\Phi^2}{\sigma^9}I_{12}(y)$$

$$+ \frac{64\pi^2\alpha^2\beta^2}{105c}\left[18\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)^2 I_{17}(y) + 40\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)I_{19}(y) + 25\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2 I_{21}(y)\right]$$

$$- \frac{2048\pi^2\alpha^2\beta^2}{77c}\frac{\varepsilon A}{\alpha\sigma}\frac{\Omega\Phi}{\sigma^8}I_{18}(y)$$

où tous les paramètres moléculaires utilisés ont été définis précédemment à l'exception de $y = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{kT}}$ et

$I_n(y) = 4\pi\int_0^\infty e^{-\beta V_{iso}}\frac{x^2}{x^n}\,dx \quad (x = \frac{R}{\sigma})$ qui sont les fonctions

---

Remarque 1 : Les termes de dispersion en R^{-3} n'ont pas été pris en compte car les paramètres $C_{zz,zz}$, $C_{zy,zy}$ et E d'une molécule tétraédrique sont actuellement inconnus.

définies et tabulées par Buckingham et Pople que l'on trouvera dans la référence [32].
Comme nous l'avons vu lors de la remarque 12 du chapitre 1, le premier terme non nul du potentiel électrostatique dans le cas d'une interaction O_h-O_h est la contribution hexadécapôle - hexadécapôle en R^{-9} dont l'expression en fonction des matrices de rotation est [8,33]

$$V_{\Phi_1\Phi_2} = \frac{15}{14}\sqrt{1430}\,\frac{\Phi_1\Phi_2}{R^9}\sum_{\lambda} C(448;\lambda-\lambda)\left\{\sqrt{\frac{14}{5}}\,D^{4*}_{\lambda,0}(1) + D^{4*}_{\lambda,4}(1) + D^{4*}_{\lambda,-4}(1)\right\}\left\{\sqrt{\frac{14}{5}}\,D^{4*}_{-\lambda,0}(2) + D^{4*}_{-\lambda,4}(2) + D^{4*}_{-\lambda,-4}(2)\right\}$$

où $C(448;\lambda-\lambda)$ est un coefficient de Clebsch-Gordan dont on peut trouver toutes les caractéristiques dans les références [10,12].
De même, la première contribution au potentiel d'induction est le terme en R^{-12} hexadécapôle - hexadécapôle induit qui se présente sous la forme [34]

$$V_{\Phi_1\alpha_2\Phi_1} = -\frac{225}{28}\,\frac{\Phi_1\alpha_2\Phi_1}{R^{12}}\sum_{\lambda} C(415;\lambda-\lambda)^2\left\{\sqrt{\frac{14}{5}}\,D^{4*}_{\lambda,0}(1) + D^{4*}_{\lambda,4}(1) + D^{4*}_{\lambda,-4}(1)\right\}\left\{\sqrt{\frac{14}{5}}\,D^{4*}_{-\lambda,0}(2) + D^{4*}_{-\lambda,4}(2) + D^{4*}_{-\lambda,-4}(2)\right\}$$

A partir du chapitre 1, nous avons calculé la contribution en R^{-8} au potentiel de dispersion qui s'écrit

$$V_{disp}(R^{-8}) = V_{\alpha_1 E_2} + V_{E_1\alpha_2} + V_{\alpha_1 C_2} + V_{C_1\alpha_2}$$

$$= -\frac{3}{2}\,\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\alpha_1}{4}\left\{(K_2' + \frac{3}{5}K_2) + K_2P_2'\right\}\frac{1}{R^8}$$

$$-\frac{3}{2}\,\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\alpha_2}{4}\left\{(K_1' + \frac{3}{5}K_1) + K_1P_1'\right\}\frac{1}{R^8}$$

où

$$K_2 = 5(3C_{2zz,zz} - 4C_{2zy,zy}) + \frac{50}{3} E_2$$

$$K_2' = 3(C_{2zz,zz} + 4C_{2zy,zy}) - 10 E_2$$

$$P_2' = P_2 - \frac{3}{5} = -\frac{1}{4}\left\{D^{4*}_{-4,-4}(2) + D^{4*}_{4,4}(2) + D^{4*}_{4,-4}(2) + D^{4*}_{-4,4}(2)\right\} + \frac{2}{\sqrt{70}}\left\{D^{4*}_{0,4}(2) + D^{4*}_{0,-4}(2)\right\} + \frac{2}{5} D^{4*}_{0,0}(2)$$

Cette contribution comprend donc une partie isotrope et une partie anisotrope qui ne dépend que des constantes moléculaires K_1 et K_2. Il est bien évident que pour un gaz pur tel que SF_6 on a $K_1 = K_2 = K$, $K_1' = K_2' = K'$ et les trois hyperpolarisabilités $C_{zz,zz}$, $C_{zy,zy}$ et E caractéristiques du potentiel anisotrope de dispersion apparaîtront sous forme de combinaisons linéaires à travers le coefficient K. Ainsi, si un gaz est formé de molécules octaédriques les expressions de α_1 et γ_1 deviennent :

$$\alpha_1 = \frac{800\pi^2\alpha^2}{7cI}\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\left\{I_{12}(y) + \frac{33}{10}\frac{I}{m\sigma^2} I_{14}(y)\right\} + \frac{6400\pi^2\alpha^2\beta}{21cI}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2\left\{I_{21}(y) + \frac{3}{2}\frac{I}{m\sigma^2} I_{23}(y)\right\} + \frac{1280\pi^2\alpha^2\beta}{143cI}\frac{\varepsilon K}{\alpha\sigma^2}\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\left\{I_{20}(y) + \frac{14}{5}\frac{I}{m\sigma^2} I_{22}(y)\right\}$$

$$\gamma_1 = \frac{40\pi^2\alpha^2\beta}{7c}\frac{\Phi^2}{\sigma^9} I_{12}(y) + \frac{320\pi^2\alpha^2\beta^2}{21c}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2 I_{21}(y) + \frac{64\pi^2\alpha^2\beta^2}{143c}\frac{\varepsilon K}{\alpha\sigma^2}\frac{\Phi^2}{\sigma^9} I_{20}(y)$$

où $K = 5(3C_{zz,zz} - 4C_{zy,zy}) + \frac{50}{3} E$

En écrivant les relations précédentes (aussi bien dans le cas des molécules tétraédriques qu'octaédriques) nous avons supposé explicitement que les distributions de charges des deux molécules (notées 1 et 2) interagissant, ne s'interpénétraient pas. Cet effet peut bien évidemment avoir lieu et il conduit alors à l'existence des forces de recouvrement. Birnbaum et Cohen [28] ont considéré ce phénomène en supposant que l'interaction de recouvrement présentait la même dépendance angulaire que le premier moment multipolaire non nul. Ainsi dans le cas de molécules tétraédriques ou octaédriques cette interaction a été représentée respectivement par les potentiels suivants :

$$V_{T_d} \propto \frac{\Omega(\omega)}{R^4}\left[1 + \tilde{A}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{\chi}\right], \qquad V_{O_h} \propto \frac{\Phi(\omega)}{R^5}\left[1 + \tilde{A}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{\chi}\right]$$

où ω définit les angles d'Euler caractéristiques de l'orientation de la molécule, $\tilde{A}$ et χ des coefficients numériques indéterminés. Ces formes empiriques ont été introduites dans le but de discuter l'influence des effets à courte distance sur la valeur des moments spectraux du méthane [28].

Signalons enfin que le moment d'ordre zéro de la fonction de corrélation provient de la densité spectrale des fluctuations du moment dipolaire, densité qui est intégrée sur la totalité du spectre électromagnétique. Or, les spectres expérimentaux, spectres qui conduisent à la détermination de γ_1 et α_1, sont obtenus dans le domaine infrarouge lointain réduisant ainsi le domaine d'exploration initial $[0,+\infty]$ à $[0,\omega_L]$ où ω_L est de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1}. Il en résulte que les valeurs du coefficient d'absorption ne sont liées qu'à la polarisation d'orientation du couple moléculaire placé dans un champ électrique extérieur variant en fréquence. Par suite, la polarisation électronique qui est non nulle dans le domaine des hautes fréquences (par exemple dans l'ultra-violet, qui est bien entendu exclu du domaine d'exploration expérimental) n'est pas prise en considération. La mesure de γ_1 n'est donc liée qu'au dipôle induit par les moments permanents multipolaires non nuls des molé-

cules considérées et non aux effets qui résulteraient des transitions entre les états électroniques de celles-ci. De tels effets peuvent être pris en compte [35], en introduisant dans le calcul du moment dipolaire induit une modification de la polarisabilité des molécules dûe à leur influence mutuelle.

Par ailleurs, à côté des effets induits, les études expérimentales et théoriques des effets de pression sur les spectres infrarouges permis du gaz sont d'une très grande importance pour la compréhension du rôle joué par les forces intermoléculaires. Pour des faibles densités, les raies spectrales sont parfaitement résolues, ce qui rend aisé l'étude du profil, de la largeur, du déplacement des raies. Sous fortes densités, les raies individuelles se recouvrent pour finalement donner un spectre de bandes. Le problème théorique de ce recouvrement est complexe [36]. Gordon [37] a montré que le "mean squared torque" (couple carré moyen), noté M.S.T., d'une molécule est relié simplement aux second et quatrième moment des bandes de vibration-rotation permises par la relation (valable pour les toupies sphériques seulement ; ce qui est le cas des molécules tétraédriques et octaédriques) :

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{3}{2} I^2 \left\{ M(4) - \frac{5}{2} [M(2)]^2 \right\}$$

(voir remarque 2)

où I caractérise le moment d'inertie de la molécule (voir remarque 3). A partir du travail d'Armstrong, Blumenfeld et Gray [34]

Remarque 2 : $M(2) = -\hbar^{-2} \langle [H, \vec{u}]^2 \rangle$

$M(4) = \hbar^{-4} \langle [H, [H, \vec{u}]^2] \rangle$ *où*

H est l'hamiltonien de rotation translation, $\vec{u}$ un vecteur unitaire dans la direction de l'axe intermoléculaire.

Remarque 3 : Dans le cas d'une molécule diatomique, on a la relation

$$\langle \tau^2 \rangle = I^2 \left\{ M(4) - 2[M(2)]^2 \right\}$$

nous avons repris l'étude théorique du M.S.T., donnée par l'expression

$$\langle\tau^2\rangle = nkT.4\pi \int_0^{+\infty} e^{-\beta V_{iso}} \langle e^{-\beta V_{aniso}} \Delta_\Omega V_{aniso}\rangle R^2 dR$$

où Δ_Ω est le laplacien angulaire exprimé en fonction des angles d'Euler et n le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume. Nous avons étudié le cas d'un gaz pur formé de molécules tétraédriques (octaédriques) et le cas d'un mélange où ces molécules sont perturbées par un gaz rare, donc par des atomes.

- Cas du gaz pur

Si le gaz est constitué de molécules tétraédriques, le M.S.T. par unité de densité s'écrit [8,34]

$$a_1 = \frac{\langle\tau^2\rangle}{n} = \frac{128}{35}\sigma^3\left\{\frac{1782}{5}\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)^2 I_{14}(y) + 1716\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right) I_{16}(y) + \frac{17875}{7}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2 I_{18}(y) + 32\left(\frac{\varepsilon A}{\alpha\sigma}\right)^2 I_{14}(y)\right\}$$

alors que dans le cas d'un gaz formé de molécules octaédriques

$$a_1 = \frac{20}{7}\sigma^3\left\{\frac{22880}{7}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2 I_{18}(y) + \frac{367}{900}\left(\frac{\varepsilon K}{\alpha\sigma^2}\right)^2 I_{16}(y)\right\}$$

- Cas d'un mélange

Dans le cas de molécules tétraédriques perturbées par un gaz rare (atomes) il a été possible d'obtenir l'expression suivante : [8,34]

$$a_1 = 2\sigma^3\left\{\frac{64827}{143}\left(\frac{\Omega_1\alpha_2\Omega_1}{\sigma 10}\right)^2 I_{20}(y) + \frac{2048}{35}\left(\frac{\varepsilon A_1}{\alpha_1\sigma}\right)^2 I_{14}(y)\right.$$

$$\left. - \frac{24576}{77}\left(\frac{\varepsilon A_1}{\alpha_1\sigma}\right)\left(\frac{\Omega_1\alpha_2\Phi_1}{\sigma^{11}}\right) I_{18}(y)\right\}$$

où les indices 1 et 2 sont respectivement relatifs à la molécule tétraédrique et à l'atome, ε et σ étant les paramètres de Lennard-Jones du couple moléculaire (cf. chapitre 1).

Si les molécules tétraédriques sont remplacées par des molécules octaédriques, alors

$$a_1 = 20\sigma^3\left\{\frac{426500}{17017}\left(\frac{\Phi_1\alpha_2\Phi_1}{\sigma^{12}}\right)^2 I_{24}(y) + \frac{367}{6300}\left(\frac{\varepsilon K_1}{\alpha_1\sigma^2}\right)^2 I_{16}(y)\right.$$

$$\left. + 96\left(\frac{\varepsilon K_1}{\alpha_1\sigma^2}\right)\left(\frac{\Phi_1\alpha_2\Phi_1}{\sigma^{12}}\right) I_{20}(y)\right\}$$

Signalons que les contributions au M.S.T. obtenues dans le cas d'un gaz pur sont soit d'origine électrostatique, soit d'origine dispersive tandis que les trois contributions dans un mélange proviennent d'origines différentes : inductive, dispersive ou mixte, et celà d'après l'expression même du M.S.T. qui fait intervenir les quantités

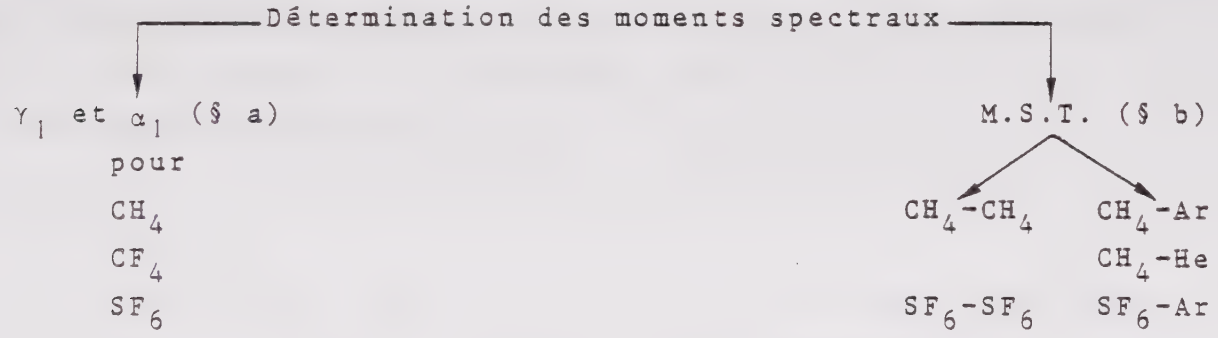
$$V_{ind}\Delta_\Omega V_{ind} \; ; \quad V_{disp}\Delta_\Omega V_{disp} \; ; \quad V_{disp}\Delta_\Omega V_{ind} + V_{ind}\Delta_\Omega V_{disp}$$

Notons que les expressions précédentes du M.S.T. ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure [34], toutefois celle-ci ne tenait pas compte des effets de dispersion liés à l'introduction des hyperpolarisabilités (paramètres A et K dans les relations ci-dessus). On verra par la suite que ces effets de dispersion ont une contribution numérique prépondérante au M.S.T.

Etant en possession de l'expression analytique des différents moments étudiés dans ce travail, il est alors possible d'étudier le rôle des forces intermoléculaires, en conséquence d'en déduire des valeurs théoriques de certaines constantes moléculaires caractéristiques de ces forces. Celà fait l'objet du paragraphe suivant.

3. APPLICATIONS ET DISCUSSION

Les différentes applications que nous avons réalisées ont porté sur le méthane CH_4, le tétrafluorure de carbone CF_4 et l'hexafluorure de soufre SF_6 ; leurs constantes moléculaires font l'objet de la table 4. Le schéma suivant montre quelles sont les applications que nous avons considérées par la suite :



a) MOMENTS SPECTRAUX α_1 et γ_1

- Cas du méthane : CH_4

En 1971, Gray [26] proposa une valeur pour l'octopôle de CH_4 : $|\Omega| = 2{,}6.10^{-34}$ esu cm^3 en ne considérant dans le calcul théorique de α_1 et γ_1 que la contribution électrostatique octopôle - octopôle. Par suite de l'incertitude pesant sur les

valeurs expérimentales, il estimait que la valeur proposée pour ce moment multipolaire était donnée à ± 5 %. Plus tard, en 1975, Birnbaum et Cohen [28] prirent en considération l'influence de l'hexadécapôle dans la partie électrostatique du potentiel, ce qui leur permit d'obtenir $|\Omega| = 2{,}22.10^{-34}$ esu cm^3 et $|\Phi| = 4{,}8.10^{-42}$ esu cm^4 avec la même incertitude que Gray. En outre, ils considérèrent le terme de recouvrement dont nous avons parlé au paragraphe précédent, tout en faisant remarquer que les termes en $\tilde{A}^2$ contribuaient pour moins de 1 % à la détermination des moments α_1 et γ_1. Il est évident que ce terme empirique (rappelons qu'il dépend de deux constantes indéterminées $\tilde{A}$ et X) a pour effet de réduire la valeur des moments multipolaires calculés $|\Omega|$ et $|\Phi|$ dans de faibles proportions (moins de 10 %). D'autre part, à partir de l'équation d'état des gaz (cf : chapitre 3) Kielich [38], Spurling et al. [39], Datta et Singh [40], Bose et al. [41] déterminèrent respectivement comme valeur du moment octopolaire (en 10^{-34} esu cm^3) 5 ; 3,7 ; 3,5 ; 3. Signalons que ces auteurs ont seulement tenu compte de l'influence de ce moment dans leur calcul théorique. Mais nous verrons dans le prochain chapitre que les contributions électrostatiques n'ont pratiquement aucune influence numérique sur le second coefficient du viriel de pression. Nous serons donc conduits à discuter des valeurs de $|\Omega|$ proposées dans les références [38-41].

Etant en possession du terme de dispersion en R^{-7}, qui fait intervenir l'hyperpolarisabilité A, nous avons voulu voir dans quelle mesure les forces de dispersion (par l'intermédiaire de $V_{\alpha_1 A_2}$ et $V_{A_1 \alpha_2}$: cf chapitre 1) jouaient un rôle dans la détermination des moments α_1 et γ_1. Ces deux quantités dépendent de cinq paramètres : ε, σ, Ω, Φ et A. Par l'intermédiaire du second coefficient du viriel de pression (cf : chapitre 3) il a été possible de montrer que A variait, en première approximation, entre 0,5 et 3.10^{-32} cm^4 lorsque le couple de constantes de Lennard-Jones (ε,σ) varie entre $\frac{\varepsilon}{k}$ = 148,6°K, σ = 3,758 Å [28] et $\frac{\varepsilon}{k}$ = 137°K, σ = 3,882 Å [42] qui sont les deux limites extrêmes

de ces paramètres trouvées dans la littérature. Dans ces conditions, nous avons pu montrer [8] que les contributions prépondérantes à γ_1 et α_1 étaient d'origine électrostatique ; plus particulièrement à travers le terme octopôle - octopôle (environ 70 % pour γ_1, 60 % pour α_1) et hexadécapôle - hexadécapôle (environ 15 % pour γ_1, 20 % pour α_1). En conséquence, <u>les moments spectraux α_1 et γ_1 permettent d'estimer les moments multipolaires permanents $|\Omega|$ et $|\Phi|$</u>. Une étude détaillée de l'équation d'état des gaz (cf : chapitre 3) nous a permis de préciser une valeur de l'hyperpolarisabilité A du méthane à l'intérieur de l'intervalle $0,5 - 3.10^{-32}$ cm^4. En effet avec les deux paires de constantes (ε,σ) citées ci-dessus, nous avons obtenu respectivement $A = 1,30 \pm 0,08.10^{-32}$ cm^4 et $A = 2,35 \pm 0,05.10^{-32}$ cm^4. Avec la première paire, utilisée par Birnbaum et Cohen [28], les valeurs des moments octopolaire et hexadécapolaire du méthane ont pu être évaluées à partir des valeurs expérimentales de γ_1 et α_1 :

$|\Omega| = 2,04.10^{-34}$ esu cm^3 au lieu de $2,22.10^{-34}$ esu cm^3 [28]

$|\Phi| = 4,3 .10^{-43}$ esu cm^4 au lieu de $4,8 .10^{-42}$ esu cm^4 [28]

Avec la seconde paire, ces valeurs deviennent :

$|\Omega| = 2,30.10^{-34}$ esu cm^3 et $|\Phi| = 4,55.10^{-42}$ esu cm^4

Considérons maintenant l'influence spécifique du terme anisotrope de dispersion en R^{-7} que nous avons calculé et introduit dans les expressions de α_1 et γ_1.

i) celle-ci est du même ordre de grandeur (environ 10 %) que celle dûe aux termes d'interférences (cf : paragraphe précédent) introduits par Birnbaum et Cohen [28].

ii) cette influence croît au détriment de la contribution hexadécapôle - hexadécapôle, tandis que les autres restent relativement stables, lorsque le couple de constantes $(\frac{\varepsilon}{k},\sigma)$

passe de (148,6°K, 3.758 Å) à (137°K, 3,882 Å), et celà à température constante.

iii) elle croît d'environ 20 % lorsque $y = 2\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)\frac{I}{T}}$ croît de 20 % (donc lorsque la température décroît). Il est bien entendu que l'influence du terme de dispersion reste malgré tout très inférieure à celle du terme prédominant qu'est la contribution octopôle - octopôle.

Le chapitre 3 montrera que dans le cas du méthane, le choix le plus judicieux pour le couple de constantes $(\frac{\varepsilon}{k},\sigma)$ est (137°K, 3.882 Å). Ce choix conduit pour les valeurs des moments multipolaires à

$$\begin{cases} |\Omega| = (2,30 \pm 0,05).10^{-34} \text{ esu cm}^3 \\ |\Phi| = (4,55 \pm 0,55).10^{-42} \text{ esu cm}^4 \end{cases}$$

- Cas du tétrafluorure de carbone : CF_4

A partir du coefficient d'absorption intégré, sans toutefois tenir compte de l'influence hexadécapolaire, ni du terme anisotrope de dispersion en R^{-7}, Ozier et Fox [25,43] ont proposé la valeur de $5,6.10^{-34}$ esu cm^3 (à 25 % près) pour l'octopôle de CF_4. De la même manière, Rosenberg [24] puis Gray [26] ont obtenu respectivement 4,5 et $4,8.10^{-34}$ esu cm^3 à 5 % près. Par contre, Birnbaum et Cohen [44] en ajoutant l'influence hexadécapolaire, et par une étude semblable à celle du méthane (cf : cas du méthane) ont proposé pour les moments multipolaires $|\Omega| = 3,1.10^{-34}$ esu cm^3 et $|\Phi| = 15,7.10^{-42}$ esu cm^4. D'autre part, Urbaniak et al [45] ont donné les valeurs de $2,7.10^{-34}$ esu cm^3 et 17.10^{-42} esu cm^4 pour ces moments à la suite d'une étude de l'absorption dans le domaine des microondes. Signalons enfin la valeur de $|\Omega| = 4,4.10^{-34}$ esu cm^3 obtenue par Bose et al [41] par l'intermédiaire des seconds

coefficients du viriel de pression et diélectrique ; valeur sujette à discussion (cf : chapitre 3).

En procédant à la même étude que dans le cas du méthane, nous avons montré, qu'avec le choix du couple ($\frac{\varepsilon}{k}$ = 134°K, σ = 4,662 Å) conduisant à la valeur A = $7,5.10^{-32}$ cm^4 (cf : chapitre 3), les moments octopolaire et hexadécapolaire du tétrafluorure de carbone sont

$$\begin{cases} |\Omega| = (2,73 \pm 0,07).10^{-34} \text{ esu cm}^3 \\ |\Phi| = (13,6 \pm 1,6).\ 10^{-42} \text{ esu cm}^4 \end{cases}$$

Il faut noter que les valeurs que nous avons obtenues sont en accord avec celles proposées par Urbaniak [45]. Enfin, il apparait [8] que les différentes contributions aux moments spectraux γ_1 et α_1 jouent le même rôle, et celà dans les mêmes proportions que dans le cas du méthane.

- Cas de l'hexafluorure de soufre : SF_6

Avant toute chose, il convient de préciser que la définition du moment hexadécapolaire varie suivant les auteurs. Ainsi, nous avons pris (cf : chapitre 1) la même définition que Gray [26], Birnbaum et Cohen [28], Stogryn et Stogryn [46] : il en résulte que ce moment est de signe opposé et double de celui considéré par Kielich [47], Rosenberg et Birnbaum [24], Hosticka et Bose [48]. Le spectre infrarouge lointain de SF_6 a été obtenu expérimentalement en 1970 par Rosenberg et Birnbaum [24], qui en ont déduit à partir du moment d'ordre zéro que le moment hexadécapolaire de l'hexafluorure de soufre devait être compris entre les deux valeurs (que nous avons converties afin de pouvoir raisonner avec la même définition).

$$7,2.10^{-42} \text{ esu cm}^4 \leq |\Phi| \leq 15.10^{-42} \text{ esu cm}^4$$

En revanche, Hosticka et Bose ont proposé les valeurs :

108.10^{-42} esu cm^4 et 115.10^{-42} esu cm^4 (valeurs dix fois plus grandes que celles de la référence [24] !!!). Ces valeurs ont été déduites de l'étude du second coefficient du viriel diélectrique et de pression ; ce désaccord fera l'objet d'une discussion détaillée dans le chapitre suivant.

Signalons enfin que Johnson et Powell [49] ont donné la valeur de $|\Phi| = 13.10^{-42}$ esu cm^4 en utilisant le moment dipolaire de la liaison S-F obtenu à partir de la valeur expérimentale du moment dipolaire de SF_2.

Comme dans le cas de CH_4 et CF_4, nous avons voulu voir dans quelle mesure les forces de dispersion (par l'intermédiaire du terme anisotrope de dispersion en R^{-8} donné au début de ce chapitre) jouent un rôle dans la détermination des moments α_1 et γ_1. Les paramètres empiriques $\tilde{A}$ et χ qui ont été introduits pour décrire les effets anisotrope à courte distance étant indéterminés pour SF_6 (contrairement à l'estimation faite dans les références [28,30] pour CH_4), nous n'en avons pas tenu compte. On peut raisonnablement espérer (cf : cas du méthane) que les effets à courte distance ont une contribution mineure : une discussion plus élaborée sera développée à la fin du chapitre 4. Avec le couple de constantes $\frac{\varepsilon}{k} = 155°K$ et $\sigma = 5,56$ Å et la valeur de $1,67.10^{-37}$ cm^5 pour la constante K de dispersion déterminés dans le chapitre 3 par l'équation d'état du gaz, il nous a été possible d'évaluer le moment hexadécapolaire de SF_6 à partir de la valeur expérimentale du moment γ_1 proposée par Rosenberg et Birnbaum [24] : soit

$$|\Phi| = (12,0 \pm 2,5).10^{-42} \text{ esu } cm^4$$

ce qui est en accord avec la valeur proposée par Johnson et Powell [49], valeur compatible avec celles admises par les auteurs de la référence [24]. Nous avons montré [8] que la contribution d'origine dispersive ne représente qu'environ 15 %, pour des températures comprises entre 275°K et 515°K, alors que la contribution d'origine électrostatique représente environ 85 %

de la valeur totale des deux moments spectraux γ_1 et α_1. En outre, d'après l'expression même de ces contributions celles-ci croisent avec la température. Afin de visualiser le rôle des forces de dispersion, dans un second calcul, nous n'en avons pas tenu compte et il en est résulté la valeur $13,5 \pm 2,5.10^{-42}$ esu cm^4 pour le moment hexadécapolaire de SF_6.

En conclusion, malgré le manque de résultats expérimentaux et la faible précision de ceux dont on dispose, on est en droit de dire que l'influence des forces de dispersion est faible en regard de celle des forces électrostatiques. En conséquence les moments spectraux γ_1 et α_1 semblent être un moyen relativement sûr pour déterminer les moments multipolaires des molécules tétraédriques ou octaédriques.

b) MEAN SQUARED TORQUE : M.S.T.

- Cas du méthane : CH_4

Nous ne possédons à l'heure actuelle que très peu de résultats expérimentaux concernant le M.S.T. d'une molécule tétraédrique [34]. A notre connaissance les seuls existant concernent la molécule CH_4, et malheureusement ils sont peu précis. Les incertitudes sur les valeurs expérimentales varient de 20 % à 50 % près. Malgré tout, ayant déterminé les valeurs réalistes pour les moments multipolaires (cf : paragraphe a) et pour l'hyperpolarisabilité A (cf : chapitre 3) nous avons voulu :

- tester ces valeurs en calculant le M.S.T.
- connaître le rôle, sur le M.S.T., des forces de dispersion introduites dans le chapitre 1.

Armstrong et al. [34] ont interprété leurs résultats expérimentaux en ne considérant que les contributions provenant

des potentiels électrostatique (contributions nulles dans le cas CH_4-Atome) et d'induction. Leurs résultats étant décevants (cf : tables 6 et 7), nous avons repris cette étude en incluant les termes provenant du potentiel de dispersion en R^{-7}.

i) $\underline{CH_4}$-$\underline{CH_4}$

L'influence des différentes contributions au calcul du M.S.T. sont rassemblées dans la table 6. Les forces de dispersion jouent un rôle primordial : la contribution due au potentiel anisotrope de dispersion rend compte, en première approximation, de l'effet observé. En effet, elle représente 81 % de la valeur calculée ce qui explique pourquoi les auteurs de la référence [34] obtenaient un profond désaccord entre valeurs observées et calculées. Signalons que cette contribution croît lorsque la température décroît. Les constantes moléculaires utilisées sont celles que nous avons déterminées précédemment (cf : table 4).

ii) $\underline{CH_4}$-Atome

A partir du cas expérimental CH_4-Ar [34], Gray [51] a considéré le terme de dispersion en R^{-7} ce qui lui a permis d'obtenir la valeur 2.10^{-32} cm^4 pour la constante d'hyperpolarisabilité A. Nous avons repris cette détermination en incluant la contribution "croisée" provenant de l'influence simultanée des potentiels d'induction et de dispersion. Notre calcul montre que, aussi bien dans le cas CH_4-Ar que dans le cas CH_4-He, la principale contribution au M.S.T. est celle provenant des effets de dispersion (98 à 99 % de la valeur : cf tables 7 et 8). Ce travail a été réalisé en utilisant les constantes moléculaires de l'argon et de l'hélium tirées des références [42,52,53] :

Argon : $\frac{\varepsilon}{k} = 120°K$ $\quad \sigma = 3,40$ Å $\quad \alpha = 1,641.10^{-24}$ cm^3

Hélium : $\frac{\varepsilon}{k} = 10,8°K$ $\quad \sigma = 2,57$ Å $\quad \alpha = 0,2.10^{-24}$ cm^3

Après les études faites sur le méthane pur ou en solution, nous pouvons conclure que les forces de dispersion jouent un rôle primordial dans le M.S.T. . En effet la contribution dûe au seul potentiel anisotrope de dispersion rend pratiquement compte de l'effet observé. Comme nos calculs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (quoique ceux-ci soient malheureusement peu précis) il semble que la valeur proposée au chapitre 3 pour la constante d'hyperpolarisabilité A soit fiable.

- Cas de l'hexafluorure de soufre : SF_6

Il n'existe, à notre connaissance, aucune valeur expérimentale concernant le M.S.T. d'une molécule octaédrique. Cependant il nous a paru intéressant d'étudier ce cas, et plus particulièrement le rôle des forces de dispersion en R^{-8} (par l'intermédiaire du paramètre K défini précédemment) et d'estimer une valeur théorique du M.S.T. dans le cas de SF_6 pur et dans le cas de son mélange avec l'argon.

Pour une température comprise entre 275°K et 512°K, il a été possible de montrer [8] que pour une suite de valeurs raisonnables du moment hexadécapolaire de SF_6 la principale contribution au M.S.T. provient des forces de dispersion, et ceci aussi bien dans le cas SF_6-SF_6 que dans le cas SF_6-Ar. Cette contribution représente environ 99 % de la valeur totale. En conséquence, celles qui résultent des potentiels électrostatique (cas SF_6-SF_6) et d'induction (cas SF_6-Ar) sont négligeables. Par suite, si des valeurs expérimentales étaient disponibles, nous serions en mesure de préciser si notre valeur présumée du paramètre K (cf : chapitre 3) caractéristique du potentiel anisotrope de dispersion en R^{-8} est réaliste.

Si dans les expressions théoriques du M.S.T. définies précédemment nous ne retenons que la contribution essentielle dûe au potentiel anisotrope de dispersion, nous obtenons :

$$\frac{a_1(SF_6\text{-}SF_6)}{a_1(SF_6\text{-}Ar)} = \left(\frac{\varepsilon(SF_6\text{-}SF_6)}{\varepsilon(SF_6\text{-}Ar)}\right)^2 \left(\frac{\sigma(SF_6\text{-}Ar)}{\sigma(SF_6\text{-}SF_6)}\right)$$

Ce rapport est égal à 1,04 avec les constantes utilisées dans ce travail. C'est pourquoi, aussi bien dans le cas de SF_6 pur que dans le cas du mélange SF_6-Ar, nous avons obtenu la valeur de $a_1 \sim 2000$ cm^{-2} amagat^{-1} avec une variation de quelques pour cent pour la gamme de températures citée ci-dessus.

En conclusion, les moments spectraux d'ordre zéro et 1 sont très sensibles aux forces électrostatiques tandis que le M.S.T. (moments d'ordre 2 et 4) ne dépend essentiellement que des forces de dispersion. Les moments γ_1 et α_1 d'une part, le M.S.T. d'autre part, apparaissent donc comme un moyen relativement fiable pour estimer les moments multipolaires $|\Omega|$ et $|\Phi|$ et les constantes caractéristiques A et K du potentiel anisotrope de dispersion respectivement. La différence d'ordre de grandeur entre le terme de dispersion (en R^{-7} pour les molécules tétraédriques, en R^{-8} pour les molécules octaédriques) et les termes électrostatiques qui apparait, pour un gaz pur, dans la détermination des moments γ_1, α_1 et du M.S.T. provient des propriétés de symétrie angulaire du terme de dispersion. Rappelons que toutes ces grandeurs résultent d'une moyenne non pondérée sur les variables angulaires. Dans le cas des molécules tétraédriques, les contributions du terme de dispersion à γ_1 et α_1 sont dues à son interférence avec le dipôle induit dans la molécule 1 par le champ octopolaire produit par la molécule 2 (contribution $V_{\alpha_1\Omega_2}$) et le dipôle induit dans la molécule 2 par le champ hexadécapolaire produit par la molécule 1 (contribution $V_{\alpha_2\Phi_1}$). En revanche, la contribution de dispersion au M.S.T. est de nature directe (ce qui est également le cas pour le second coefficient du viriel de pression (cf : chapitre 3)).

o o
o

CHAPITRE 3

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY : Mol.Phys., 31, 1789 (1976)

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY : Mol.Phys., 39, 501 (1980)

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY : Mol.Phys. (à paraître) (1981)

SECOND COEEFFICIENT DU VIRIEL DE PRESSION

1. POSITION DU PROBLEME

La pression, le volume et la température d'une masse gazeuse sont liés entre eux par une relation appelée équation d'état du gaz qui peut s'exprimer sous forme du développement suivant :

$$PV = nRT\left(1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \ldots\right)$$

où V est le volume du système considéré, n le nombre de moles du gaz contenu dans ce volume et R = kN, k désignant la constante de Boltzmann et N le nombre d'Avogadro. Dans cette relation, les coefficients nRT, B(T), C(T)... s'appellent premier, second, troisième... coefficients du viriel de pression et dépendent de la température.

Si l'on veut représenter une portion restreinte d'une isotherme, par exemple de 1 à 10 atmosphères, on obtient une représentation tout à fait satisfaisante en se contentant d'une formule parabolique. Si l'on se borne à un intervalle encore plus réduit, par exemple de 0 à 2 atmosphères, on peut, pour tous les gaz, se contenter d'une formule linéaire

$$PV = nRT\left(1 + \frac{nB(T)}{V}\right)$$

La valeur expérimentale de B(T), qui exprime la différence existant entre le gaz réel considéré et le gaz parfait qui lui est associé contient des informations sur l'énergie potentielle intermoléculaire binaire.

L'étude de la compressibilité des gaz qui nous intéressent a fait l'objet de nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques [32,38-41,47,48,55-64].

Jusqu'ici, les déterminations théoriques du second coefficient du viriel de pression, pour les molécules tétraédriques et octaédriques, n'incluaient pas les termes de dispersion en R^{-7} et R^{-8}. C'est ainsi que de nombreux auteurs [38-41,47,48] en ont déduit un ordre de grandeur pour les moments multipolaires des molécules considérées. Nous avons voulu étudier dans quelle mesure leurs estimations s'avéraient licites en considérant les termes anisotropes de dispersion définis précédemment (cf : chapitres 1 et 2). Pour celà, il a fallu tout d'abord développer une expression analytique de B(T) à partir des expressions du potentiel intermoléculaire établies dans le chapitre 1.

2. EXPRESSION DU SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL DE PRESSION

L'équation d'état d'un mélange de deux gaz (notés respectivement 1 et 2) est la même que ci-dessus à condition toutefois de remplacer n par $n_1 + n_2$. Le second coefficient du viriel de pression est alors défini par

$$B(T) = x_1^2 B_{11}(T) + 2x_1 x_2 B_{12}(T) + x_2^2 B_{22}(T)$$

où x_i représente la fraction molaire du gaz noté i dans le mélange.

Les contributions $B_{ij}(T)$ $(i,j = 1,2)$ peuvent être séparées en contributions isotropes et anisotropes à l'aide d'un développement successif de $\beta = \frac{1}{kT}$ qui conduit à

$$B_{ij}(T) = B_{ij}^{iso}(T) + B_{ij}^{aniso}(T)$$

avec

$$B_{12}^{iso}(T) = -2\pi N \int_0 (e^{-\beta V_{iso}} - 1) R^2 dR$$

et

$$B_{12}^{aniso}(T) = -2\pi N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (-\beta)^n \frac{\iiint e^{-\beta V_{iso}} V_{aniso}^n R^2 d\Omega_1 d\Omega_2 dR}{\iint d\Omega_1 d\Omega_2}$$

Dans les relations ci-dessus R est la distance intermoléculaire entre les molécules 1 et 2 des deux espèces considérées, Ω_1 et Ω_2 les variables angulaires caractérisant l'orientation des molécules 1 et 2. A partir de ces deux expressions, il est aisé de montrer [8,32,38] que

$$B_{12}^{iso}(T) = -\left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)\frac{1}{y^2}\left\{\frac{1}{2}H_6(y) - H_{12}(y)\right\}$$

où $y = 2\sqrt{\varepsilon\beta}$ et $H_n(y)$ sont les fonctions définies et tabulées par Buckingham et Pople [32]. De même

$$B_{12}^{aniso}(T) = -2\pi N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \int_0^{\infty} e^{-\beta V_{iso}} \langle V_{aniso}^n \rangle R^2 dR = \sum_{n=1}^{\infty} B_{12}^{(n)}{}_{aniso}(T)$$

où le symbole <...> représente une moyenne non pondérée sur toutes les orientations des deux molécules du couple. En ne tenant compte dans le potentiel intermoléculaire que de la contribution prépondérante (potentiel de dispersion) aux seconds coefficients du viriel de pression $B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T)$, $B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)$ nous avons estimé l'ordre de grandeur correspondant de $B_{12}^{(3)}{}_{aniso}(T)$. Cette correction introduite par $B_{12}^{(3)}{}_{aniso}(T)$ s'est avérée être inférieure à 10 % de $B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T) + B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)$. Par suite, nous avons limité notre calcul aux deux premiers termes de la série, soit

$$B_{12}^{aniso}(T) = B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T) + B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)$$

En utilisant le potentiel intermoléculaire défini dans le chapitre I et les moyennes sur toutes les orientations des deux molécules du couple considéré que l'on trouvera dans l'appendice 3, il est alors possible de déterminer l'expression analytique du second coefficient du viriel de pression dans le cas d'un gaz ne renfermant que des molécules tétraédriques ou octaédriques et dans le cas des mélanges suivants : molécules tétraédriques - atomes, molécules tétraédriques - molécules octaédriques, molécules octaédriques - atomes. Nous allons maintenant présenter les différents résultats obtenus en signalant que les contributions anisotropes dûes aux forces de recouvrement introduites par Birnbaum et Cohen [28] n'ont pas été prises en compte (voir discussion au chapitre 2). Rappelons enfin que dans tous les cas nous avons utilisé le potentiel isotrope de Lennard-Jones comme nous l'avons mentionné à la fin du premier chapitre ; par suite l'expression analytique de $B_{12}^{iso}(T)$ sera toujours la même quel que soit le gaz ou le mélange étudié.

a) <u>CAS D'UN GAZ NE RENFERMANT QUE DES MOLECULES TETRAEDRIQUES</u>

La contribution anisotrope au second coefficient du viriel de pression s'écrit alors [8] :

$$B_{12}^{aniso}(T) = B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T) + B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)$$

avec

$$B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T) = -\left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)\frac{3}{10}\,\frac{1}{\varepsilon y^2}\left\{\left[\frac{\Omega_1\alpha_2\Omega_1 + \Omega_2\alpha_1\Omega_2}{\sigma^{10}}\right]H_{10}(y)\right.$$

$$\left. + \frac{25}{28}\left[\frac{\Phi_1\alpha_2\Phi_1 + \Phi_2\alpha_1\Phi_2}{\sigma^{12}}\right]H_{12}(y)\right\}$$

où ε et σ sont les constantes de Lennard-Jones pour le couple moléculaire considéré. Précisons que cette contribution est d'origine purement inductive. D'autre part, la contribution totale d'ordre 2 étant la somme de contributions d'origine électrostatique, inductive, dispersive et croisée (interférence entre l'induction et la dispersion, et réciproquement), il vient :

$$B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T) = B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{elec} + B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{disp}$$

avec

$$B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{élec} = -\left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)\frac{33}{350}\,\frac{1}{\varepsilon^2}\left\{9\left(\frac{\Omega_1^2}{7}\right)\left(\frac{\Omega_2^2}{7}\right)H_{14}(y) + \frac{65}{4}\left[\left(\frac{\Omega_1^2}{\sigma^7}\right)\left(\frac{\Phi_2^2}{\sigma^9}\right) + \left(\frac{\Phi_1^2}{\sigma^9}\right)\left(\frac{\Omega_2^2}{\sigma^7}\right)\right]H_{16}(y) + \frac{1625}{42}\left(\frac{\Phi_1^2}{\sigma^9}\right)\left(\frac{\Phi_2^2}{\sigma^9}\right)H_{18}(y)\right\}$$

$$B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{disp} = -\left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)\frac{8}{105}\,\frac{1}{\varepsilon^2}\left\{\left(\frac{\varepsilon A_1}{\alpha_1\sigma}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon A_2}{\alpha_2\sigma}\right)^2\right\}H_{14}(y)$$

Il est bien évident que les travaux théoriques antérieurs cités précédemment ne faisaient pas mention de la dernière contribution.

Dans le cas d'un gaz pur, il suffit de poser dans les relations précédentes $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$, $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $A_1 = A_2 = A$.

Signalons enfin que l'on trouvera dans la référence [8] les contributions $B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{ind}$ et $B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{crois}$ qui correspondent à des ordres plus élevés que ceux retenus ci-dessus.

b) CAS D'UN GAZ NE RENFERMANT QUE DES MOLECULES OCTAEDRIQUES

Dans ce cas les contributions anisotropes d'origine électrostatique et inductive se déduisent du cas précédent en posant $\Omega_1 = \Omega_2 = 0$ dans $B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T)$, $B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{élec}$. Par contre, le potentiel anisotrope de dispersion étant différent (cf :chapitres 1 et 2), on en déduit que

$$B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{disp} = -\left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)\frac{367}{806400}\,\frac{1}{\varepsilon^2}\left\{\left(\frac{\varepsilon K_1}{\alpha_1\sigma^2}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon K_2}{\alpha_2\sigma^2}\right)^2\right\}H_{16}(y)$$

Pour un gaz pur, il suffira de poser $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $K_1 = K_2 = K$.

c) CAS DES MELANGES

Pour les mélanges considérés dans ce travail, l'expression analytique du second coefficient du viriel de pression se déduit aisément à partir des deux cas étudiés précédemment :

- mélange de molécules tétraédriques et d'atomes

A partir du cas a) l'expression analytique de $B_{12}^{aniso}(T)$ s'obtient en posant $\Omega_2 = \Phi_2 = A_2 = 0$.

- mélange de molécules tétraédriques et octaédriques

Toujours à partir du cas a) les expressions analytiques de $B_{12}^{(1)}{}_{aniso}(T)$, $B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{élec}$ s'obtiennent en posant $\Omega_2 = 0$. Quant aux contributions de dispersion il est aisé de montrer que

$$B_{12}^{(2)}{}_{aniso}(T)^{disp} = -\left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)\frac{1}{105}\,\frac{1}{\varepsilon^2}\left\{8\left(\frac{\varepsilon A_1}{\alpha_1\sigma}\right)^2 H_{14}(y) + \frac{367}{7680}\left(\frac{\varepsilon K_2}{\alpha_2\sigma^2}\right)^2 H_{16}(y)\right\}$$

- mélange de molécules octaédriques et d'atomes

A partir du cas b) l'expression analytique de $B_{12}^{aniso}(T)$ s'obtient en posant $\Phi_2 = K_2 = 0$.

Etant en possession de l'expression analytique du second coefficient du viriel de pression, il est alors possible d'étudier le rôle des forces intermoléculaires et de juger si l'obtention du moment octopolaire des molécules tétraédriques à partir de B(T) est licite [38-41,47,48].

3. APPLICATIONS ET DISCUSSION

Les différentes applications que nous avons effectuées ont été tributaires de la connaissance des valeurs expérimentales de B(T). Celles-ci portent sur le méthane CH_4, le tétrachlorure de carbone CCl_4, de tétrafluorure de silicium SiF_4, l'hexafluorure de soufre SF_6 et sur les mélanges CH_4-SF_6 et SF_6-Argon.

- Cas du méthane : CH_4

Nous avons utilisé les moments octopolaire et hexadécapolaire obtenus à partir des moments spectraux γ_1 et α_1 (cf : chapitre 2) et la polarisabilité donnée dans la table 4. A

partir des valeurs expérimentales existantes du second coefficient du viriel de pression [38-41,55-56] et après avoir recensé les différents couples (ε,σ) existant dans la littérature (voir remarque 1), nous avons cherché quels étaient le couple $(\frac{\varepsilon}{k},\sigma)$ et la valeur de l'hyperpolarisabilité A les plus adéquates afin d'obtenir le meilleur accord entre les valeurs observées et calculées. Nous avons entrepris cette étude par une méthode de moindres carrés en faisant varier le couple $(\frac{\varepsilon}{k},\sigma)$ entre les deux valeurs extrêmes de la littérature (184,5°K, 3.662 Å [40]) et (137°K, 3.882 Å [38,41-43]). Le meilleur accord entre l'expérience et la théorie a été obtenue pour

$$\frac{\varepsilon}{k} = 137°K \qquad \sigma = 3.882\ \text{Å} \qquad A = (2,35\pm0,05).10^{-32}\ cm^4$$

A l'aide de ces valeurs, la table 10 montre que la contribution à B(T) dûe au potentiel anisotrope de dispersion est loin d'être négligeable vis-à-vis des autres contributions anisotropes citées précédemment. En fait, cette table nous indique que la principale contribution à $B(T) - B^{iso}(T)$ est précisément celle de dispersion (de 84 % de la valeur pour T = 448,2°K à 88 % pour T = 176,7°K). Par conséquent, tout en ayant conscience du fait que nous n'avons pas tenu compte du potentiel anisotrope de dispersion en R^{-8}, (voir remarque 1 du chapitre 2) il semblerait que le second coefficient du viriel de pression permette de déterminer de façon très satisfaisante l'hyperpolarisabilité A d'une molécule tétraédrique, et non le moment octopolaire comme le préconisaient certains auteurs. Il ne faut donc pas s'étonner de ce que la valeur de ce moment soit surestimée [38-41,47,48] (cf : page 55). D'autre part, en raison même de l'expression analytique des différentes contributions anisotropes, et comme le montre la table 10, celles-ci décroissent au fur et à mesure que la température augmente.

Remarque 1 : On trouvera les différents couples (ε,σ) existant dans la littérature dans la référence [3].

La table 11 indique l'importance relative de chacune des contributions à $B^{aniso}(T)$. Après celle de dispersion, la contribution principale est celle d'ordre 2 relative à l'interaction octopôle-dipôle induit.

Comme dans le cas du M.S.T., et contrairement aux moments γ_1 et α_1, ce sont les propriétés de symétrie du terme de dispersion en R^{-7} qui contribuent aux résultats précédents (voir discussion à la fin du chapitre 2).

Signalons, enfin, qu'à partir d'un modèle moléculaire faisant intervenir les polarisabilités parallèle et perpendiculaire ($\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$) de la liaison C-H, Buckingham [4] a estimé que l'hyperpolarisabilité A du méthane était de l'ordre de 10^{-32} cm^4 (voir remarque 2).

- cas du tétrafluorure de carbone : CF_4

En procédant de la même façon que dans le cas du méthane, et à partir des valeurs expérimentales dont nous disposions [41, 57,58] nous avons été en mesure de montrer que le meilleur accord entre l'expérience et la théorie, pour des températures comprises entre 279,8°K et 498,3°K, était réalisable avec

$$\frac{\varepsilon}{k} = 134°K \qquad \sigma = 4,662\ \text{Å} \qquad A = (7,5\pm0,5).10^{-32}\ cm^4$$

Les conclusions tirées de cette étude sont les mêmes que celles que nous avons déduites pour CH_4.

A partir du modèle proposé par Buckingham [4] et en utilisant la référence [65] on en déduit $A = 0,75.10^{-32}$ cm^4.

Remarque 2 : En utilisant la méthode de Denbigh [65] pour obtenir la composante parallèle de la polarisabilité on trouve

$$A_{CH_4} = 0,5.10^{-32}\ cm^4$$

- cas du tétrachlorure de carbone : CCl_4

Malheureusement, on ne dispose pas actuellement de valeurs réalistes concernant les moments multipolaires de CCl_4. D'autre part, les expériences relatives à la détermination du second coefficient du viriel de pression sont peu nombreuses [59]. Malgré tout, comme la plus belle fille du monde ne peut offrir que ce qu'elle a, nous avons tenté d'obtenir un ordre de grandeur de l'hyperpolarisabilité de cette molécule en faisant varier la valeur du moment octopolaire (obtenue en négligeant l'influence du moment hexadécapolaire qui est totalement inconnu) entre les limites $0 \leq |\Omega| \leq 10^{-32}$ esu cm^3. En procédant de la même façon que dans les deux cas précédents, nous en avons déduit, pour des températures comprises entre 315,7°K et 343,2°K que

$$\frac{\varepsilon}{k} = 327°K \qquad \sigma = 5.881\ \text{Å} \qquad A = (38 \pm 5).10^{-32}\ cm^3$$

La méthode de la référence [4] n'est plus applicable : Buckingham ayant considéré un modèle relatif à des molécules portant un petit nombre d'électrons.

D'autre part, il va sans dire qu'avec le jeu de constantes utilisé, les conclusions précédentes (celles relatives à CH_4 et CF_4) demeurent.

- cas du tétrafluorure de silicium : SiF_4

Comme pour CCl_4, aucune valeur des moments multipolaires n'est connue à ce jour. De même, le tétrafluorure de silicium a été très peu étudié expérimentalement en ce qui concerne le second coefficient du viriel de pression [60]. C'est pourquoi, nous avons procédé de la même façon que dans le cas du tétrachlorure de carbone en faisant varier la valeur du moment octopolaire de SiF_4 entre les limites $0 \leq |\Omega| \leq 20.10^{-34}$ esu cm^3

(voir remarque 3). Pour des températures variant entre 293,16°K et 353,16°K, on en déduit

$$\frac{\varepsilon}{k} = 147°K \qquad \sigma = 4,96\ \text{Å} \qquad A = (7\pm1).10^{-32}\ cm^4$$

Ces valeurs permettent de réaliser un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques. Une fois de plus, l'examen des différentes contributions à B(T) fournit les mêmes conclusions que dans le cas du méthane.

- cas de l'hexafluorure de soufre : SF_6

On peut obtenir une valeur du moment hexadécapolaire à partir de la valeur expérimentale de γ_1 proposée par Rosenberg et Birnbaum [24] (cf : chapitre 2) et de celle de la polarisabilité donnée dans la table 4. Nous avons alors procédé à l'étude du second coefficient du viriel de pression relatif à des molécules octaédriques de façon analogue à celle des molécules tétraédriques (cf : cas du méthane). Nous avons cherché, par la méthode des moindres carrés, quels étaient le couple $(\frac{\varepsilon}{k},\sigma)$ et la constante de dispersion K les plus appropriés pour rendre compte des valeurs expérimentales [48,58,61] de B(T), tout en tenant compte de leurs imprécisions (environ 10 %). Connaissant la valeur du moment hexadécapolaire déterminée ci-dessus (cf : chapitre 2), nous avons voulu savoir dans quelle mesure la variation de ce moment dans une gamme de valeurs réalistes (c'est-à-dire entre 0 et 20.10^{-42} esu cm^4) influait sur les résultats. Quelle que soit la valeur de $|\Phi|$, les contributions $B^{(1)}_{aniso}(T)^{ind}$, $B^{(2)}_{aniso}(T)^{elec}$, $B^{(2)}_{aniso}(T)^{ind}$ sont négligeables car elles sont respectivement 10^{-4}, 2.10^{-5}, 4.10^{-9} fois plus petites que celle provenant du potentiel anisotrope de dispersion en R^{-8}. Il est donc possible de dire que le moment hexadécapolaire n'a pas d'influence sur la valeur calculée de B(T).

Remarque 5 : Le chapitre 5 nous permettra de montrer que la valeur du moment octopolaire de SiF_4 est $|\Omega_{eff}| = (10\pm1).10^{-34}$ esu cm^3.

En conséquence le second coefficient du viriel de pression semble être un moyen relativement sûr pour obtenir le couple (ε,σ) et la constante de dispersion K définie par :

$$K = 5(3C_{zz,zz} - 4C_{zy,zy}) + \frac{50}{3} E$$

Le meilleur accord antre les valeurs expérimentales et calculées pour des températures variant entre 273,2°K et 523,2°K a été réalisé avec

$$\frac{\varepsilon}{k} = 155°K \qquad \sigma = 5,56 \text{ Å} \qquad K = (1,67\pm0,08).10^{-37} \text{ cm}^5$$

Il est intéressant de noter que Buckingham et Tabisz [66] viennent d'obtenir, à partir de l'étude de la diffusion Raman induite par collision, une estimation de $E \sim 2.10^{-38}$ cm^5 qui conduit alors, par l'intermédiaire du seul terme $\frac{50}{3}E$, à $K \sim 3,3.10^{-37}$ cm^5. Ce résultat est cohérent avec notre valeur compte tenu du fait que les contributions $3C_{zz,zz}$ et $-4C_{zy,zy}$ au coefficient K ne sont pas alors prises en compte dans cette estimation approchée contrairement à notre calcul précédent.

L'étude de B(T) nous a permis de montrer que la contribution isotrope $B^{iso}(T)$ décroît, alors que la contribution anisotrope $B^{(2)}_{aniso}(T)^{disp}$ croît avec la température. Pour 273,2°K, ces deux contributions sont sensiblement égales alors qu'à 523,2°K la contribution anisotrope de dispersion est prépondérante (94 % de la valeur totale). Toutes ces conclusions sont rassemblées dans la table 12.

- cas des mélanges CH_4-SF_6 et SF_6-Ar

A partir des valeurs obtenues précédemment pour les paramètres moléculaires (l'hyperpolarisabilité A du méthane, le coefficient de dispersion K de l'hexafluorure de soufre) nous avons voulu tester ces différentes valeurs. Pour celà, nous avons étudié B(T) dans le cas des mélanges CH_4-SF_6 et SF_6-Ar.

Un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales, a été obtenu [62,63] ce qui tend à confirmer les valeurs des constantes moléculaires précédentes. Des tables 13 et 14 il résulte que seules les contributions isotropes $B^{iso}(T)$ et anisotrope $B^{(2)}_{aniso}(T)^{disp}$ sont significatives pour le second coefficient du viriel de pression dans le cas des mélanges présentement étudiés (environ 85 % et 15 % du B(T)).

En conclusion, le second coefficient du viriel de pression ne dépend, essentiellement, en dehors de l'énergie potentielle isotrope, que de celle de dispersion. Ce second coefficient B(T) apparait donc comme un moyen fiable pour l'estimation de la constante caractéristique du potentiel anisotrope de dispersion (hyperpolarisabilité A pour les molécules tétraédriques, constante K de dispersion pour les octaédriques). La contribution de ce potentiel représente en effet au minimum 85 % de la valeur $B(T) - B^{iso}(T)$. C'est pourquoi les moments multipolaires qui ont pu être déterminés par cette méthode [38-41,47,48] ne sont pas à prendre en considération. De même, lorsque les valeurs expérimentales de B(T) sont suffisamment nombreuses, on est en mesure de déterminer également le couple de constantes (ε,σ) de Lennard-Jones. Il est à noter que les constantes A et K dépendent du coefficient d'énergie choisi, c'est-à-dire $\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$ ou $4\varepsilon\sigma^6$. Le coefficient de Lennard-Jones est en général plus grand que le précédent ; aussi le choix de ce dernier coefficient impliquerait une valeur plus élevée des constantes A et K de dispersion. Toutefois, les conclusions précédentes ne seraient pas modifiées puisque seuls apparaissent les produits $4\varepsilon\sigma^6$ A et $4\varepsilon\sigma^6$ K.

o o
o

CHAPITRE 4

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY : Mol.Phys. 39, 501, (1980)

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY : Mol.Phys. 41, 281, (1980)

SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL DIELECTRIQUE

1. POSITION DU PROBLEME

Pour un certain nombre de molécules, dites molécules non polaires, le centre de gravité des charges positives coïncide avec celui des charges négatives, et la molécule n'acquiert un moment électrique $\vec{\mu}$ que lorsqu'elle est soumise à un champ électrique extérieur $\vec{E}$ (l'existence de ce moment dipolaire induit $\vec{\mu} = \alpha\vec{E}$ permet d'interpréter la polarisation des diélectriques). Le phénomène ne dépend pas de la température (du moins dans un grand intervalle) et il en résulte que, lorsque la température varie, les variations de la constante diélectrique statique sont liées à celles de la densité d du gaz par la formule de Clausius-Mossoti $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$ = constante qui peut également s'écrire

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} V = \frac{4\pi N}{3}$$

où V et N représentent respectivement le volume molaire et le nombre d'Avogadro.

Mais il existe d'autres molécules, dites molécules polaires, dans lesquelles les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas : en l'absence de tout champ extérieur, elles possèdent déjà un moment électrique $\vec{\mu}_o$ appelé moment dipolaire permanent. L'action d'un champ électrique extérieur tend alors à orienter les molécules et la formule de Clausius-Mossoti doit être remplacée par la formule de Debye qui s'écrit :

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} V = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu_o^2}{3kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann.

Les deux relations précédentes ne sont valables que dans le cas limite d'un gaz parfait [67]. Comme il a été fait pour l'équation d'état d'un gaz, on peut se proposer de représenter la polarisation par une formule empirique du type d'un développement en série :

$$P = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} V = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots .$$

où les coefficients $A = \frac{4\pi N}{3}(\alpha + \frac{\mu_o^2}{3kT})$, B, C,... qui sont indépendants de la densité du gaz, s'appellent premier, second, troisième... coefficients du viriel diélectrique. Il est bien évident, que ces coefficients dépendent de la température, sauf le premier dans le cas d'un gaz non polaire. Pour des pressions relativement faibles ($\leq$ 2 atmosphères) on peut, pour tous les gaz, se contenter d'une formule linéaire

$$P = A + \frac{B}{V}$$

On constate donc, comme c'était le cas du second coefficient du viriel de pression, que le second coefficient du viriel diélectrique $B(T)$, qui exprime la différence existant entre le gaz réel considéré et le gaz parfait qui lui est associé, contient des informations sur l'énergie potentielle intermoléculaire binaire.

L'étude de la polarisation a fait l'objet de nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques [41,48,67-72]. Sans tenir compte du potentiel anisotrope de dispersion, certains auteurs [41,48,70] ont déduit une estimation du moment octopolaire de CH_4 et CF_4 et du moment hexadécapolaire de SF_6. Si leur prévision était juste, celà signifierait que les effets anisotropes de dispersion ne contribueraient pas, ou très faiblement, à la polarisation moléculaire. Nous avons présenté une discussion de ce point de vue. De plus, il nous a semblé qu'une comparaison des valeurs expérimentales de $B(T)$ avec nos valeurs théoriques, permettrait d'éprouver la valeur des constantes moléculaires de CH_4, CF_4 et SF_6 déterminées précédemment (cf : chapitres

2 et 3). Avant de réaliser une telle étude, il est nécessaire de procéder au calcul du second coefficient du viriel diélectrique en fonction de l'énergie potentielle intermoléculaire.

2. EXPRESSION DU SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL DIELECTRIQUE

Sans introduire la partie anisotrope du potentiel de dispersion, Kielich [68-70] a étudié théoriquement le second coefficient du viriel diélectrique $B(T)$ dans le cas d'un gaz formé de molécules tétraédriques. A cet effet, il a considéré d'une part la contribution $B_D(T)$ de la polarisation de distorsion (ou de déformation) et d'autre part celle, $B_o(T)$, de la polarisation d'orientation (comme celà avait été proposé précédemment par Buckingham et Pople [67] dans le cas d'un gaz formé de molécules diatomiques polaires).

Ces deux contributions sont définies par

$$B_o(T) = \frac{2\pi N^2}{9kT}.4\pi \int_o^{+\infty} \langle e^{-\beta(V_{iso}+V_{aniso})} |\vec{\mu}|^2 \rangle R^2 dR$$

$$B_D(T) = \frac{2\pi N^2}{3}.4\pi \int_o^{+\infty} e^{-\beta(V_{iso}+V_{aniso})} \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial E} \right)_{E=O} . \vec{e} - 2\alpha \right] \rangle R^2 dR$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire induit dans une paire de molécules interagissantes et $\vec{E}$ le champ électrique extérieur dirigé suivant la direction $\vec{e}$. Les autres symboles utilisés ont été définis dans les chapitres 2 et 3. La première de ces contributions, $B_o(T)$, est reliée à la moyenne du carré du moment dipolaire induit dû aux processus d'induction créés par les moments multipolaires permanents. Il est à noter que cette contribution et

le moment spectral γ_1 ont la même origine (cf : chapitre 2) : la polarisation d'orientation est accessible à partir des mesures du moment spectral d'ordre zéro par la relation

$$B_o(T) = \frac{2cN^2}{3\pi}\gamma_1$$

La seconde contribution, $B_D(T)$, est proportionnelle à la valeur moyenne de la polarisabilité induite par les interactions dans le couple considéré.

En effectuant un développement en série par rapport à βV_{aniso}, comme il est usuel de le faire (cf : chapitres 2 et 3), les deux contributions deviennent :

$$B_o(T) = \frac{2\pi N^2}{9kT}.4\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \int_o^{\infty} e^{-\beta V_{iso}} \langle (V_{aniso})^n |\vec{\mu}|^2 \rangle R^2 dR$$

$$\text{soit} \quad B_o(T) = \sum_{n=0}^{\infty} B_o^{(n)}(T)$$

et

$$B_D(T) = \frac{2\pi N^2}{3}.4\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \int_o^{\infty} e^{-\beta V_{iso}} \langle (V_{aniso})^n \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial E} \right)_{E=0} . \vec{e} - 2\alpha \right] . R^2 dR$$

$$\text{soit} \quad B_D(T) = \sum_{n=0}^{\infty} B_D^{(n)}(T)$$

Nous avons pu montrer [8] que les termes $B_o^{(2)}(T)$ et $B_D^{(3)}(T)$ étaient respectivement au moins dix fois plus petits que la somme des termes provenant des développements précédents avec n = 0 et n = 1 pour $B_o(T)$ et n = 0, n = 1 et n = 2 pour $B_D(T)$. Par suite, nous avons limité notre calcul respectivement aux deux et trois premiers termes de la série, soit

$$B_o(T) = B_o^{(0)}(T) + B_o^{(1)}(T)$$

$$B_D(T) = B_D^{(0)}(T) + B_D^{(1)}(T) + B_D^{(2)}(T)$$

En utilisant le potentiel intermoléculaire défini dans le chapitre 1 et les moyennes sur toutes les orientations des deux molécules de la paire considérée que l'on trouvera dans l'appendice 3, il est alors possible de déterminer l'expression analytique du second coefficient du viriel diélectrique dans le cas d'un gaz pur ne renfermant que des molécules tétraédriques ou octaédriques. Avant de présenter les différents résultats obtenus il est à signaler que :

- le potentiel isotrope de Lennard-Jones a été utilisé, comme nous l'avons mentionné à la fin du premier chapitre,
- les conditions anisotropes dûes aux forces de recouvrement ont été négligées par suite de la méconnaissance des paramètres moléculaires traduisant ces effets,
- le dipôle induit $\vec{\mu}$ a été déterminé en ne tenant compte que des champs octopolaire et hexadécapolaire,
- en plus de la contribution à longue portée dipôle-dipôle induit qui permet de calculer la polarisabilité induite par collision, il serait nécessaire de tenir compte des effets de corrélation entre les états électroniques des deux molécules du couple considéré et de la contribution dite d'échange [73-75].

- Cas d'un gaz pur ne renfermant que des molécules tétraédriques

La contribution $B_o(T)$ de la polarisation d'orientation au second coefficient du viriel diélectrique s'écrit, dans ce cas : [8]

$$B_o(T) = B_o^{(0)}(T) + B_o^{(1)}(T)_{élec} + B_o^{(1)}(T)_{disp}$$

(où les deux dernières contributions proviennent respectivement des potentiels anisotropes électrostatique et de dispersion) avec

$$B_o^{(0)}(T) = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^2 \frac{\beta}{y^4}\left\{\frac{16}{5}\left(\frac{\Omega^2}{7}\right)H_{10}(y) + \frac{20}{7}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)H_{12}(y)\right\}$$

$$B_o^{(1)}(T)_{élec} = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^2 \frac{\beta^2}{y^4}\frac{32}{105}\left\{18\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)^2 H_{17}(y)\right.$$

$$\left. + 40\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)H_{19}(y) + 25\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2 H_{21}(y)\right\}$$

$$B_o^{(1)}(T)_{disp} = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^2 \frac{\beta^2}{y^4}\frac{1024}{77}\left(\frac{\varepsilon A}{\alpha\sigma}\right)\left(\frac{\Omega\Phi}{\sigma^8}\right)H_{18}(y)$$

Tous les paramètres moléculaires et la fonction $H_n(y)$ ont été définis précédemment.

De même, la contribution $B_D(T)$ de la polarisation de distorsion à $B(T)$ s'écrit

$$B_D(T) = B_D^{(0)}(T) + B_D^{(1)}(T) + B_D^{(2)}(T)$$

où les deux premières contributions sont d'origine inductive, et

$$B_D^{(2)}(T) = B_D^{(2)}(T)_{élec} + B_D^{(2)}(T)_{disp}$$

(on trouvera dans la référence [8] les contributions $B_D^{(2)}(T)_{ind}$ et $B_D^{(2)}(T)_{cross}$ qui proviennent d'un potentiel d'ordre supérieur) avec

$$B_D^{(0)}(T) = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^3 \frac{1}{y^4}\,2H_6(y)$$

$$B_D^{(1)}(T) = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^4 \frac{\beta}{y^4}\,2\left\{\frac{48}{5}\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)H_{16}(y) + \frac{60}{7}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)H_{18}(y)\right\}$$

$$B_D^{(2)}(T)_{élec} = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^3 \frac{\beta^2}{y^4}\left\{\frac{19008}{175}\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)^2 H_{20}(y)\right.$$

$$\left. + \frac{13728}{35}\left(\frac{\Omega^2}{\sigma^7}\right)\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)H_{22}(y) + \frac{22880}{49}\left(\frac{\Phi^2}{\sigma^9}\right)^2 H_{24}(y)\right\}$$

$$B_D^{(2)}(T)_{disp} = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^3 \frac{\beta^2}{y^4} \frac{2048}{105}\left(\frac{\varepsilon A}{\alpha\sigma}\right)^2 H_{20}(y)$$

Les travaux théoriques antérieurs cités précédemment ne faisaient pas mention des contributions $B_o^{(1)}(T)_{disp}$ et $B_D^{(2)}(T)_{disp}$ à $B(T)$.

- cas d'un gaz pur ne renfermant que des molécules octaédriques

Dans ce cas, toutes les contributions, à l'exception de celles provenant du potentiel anisotrope de dispersion, se déduisent du cas précédent en posant $\Omega = 0$. Comme le potentiel anisotrope de dispersion est différent (cf : chapitres 1 et 2) on en a déduit que :

$$B_o^{(1)}(T)_{disp} = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^2 \frac{\beta^2}{y^4} \frac{32}{143}\left(\frac{\phi^2}{\sigma^9}\right)\left(\frac{\varepsilon K}{\alpha\sigma^2}\right) H_{20}(y)$$

et

$$B_D^{(2)}(T)_{disp} = \left(\frac{2}{3}\pi N\sigma^3\right)^2\left(\frac{\alpha}{\sigma^3}\right)^3 \frac{\beta^2}{y^4} \frac{367}{3150}\left(\frac{\varepsilon K}{\alpha\sigma^2}\right)^2 H_{22}(y)$$

Il est maintenant possible d'étudier l'influence de l'énergie potentielle intermoléculaire, et plus particulièrement de celle de dispersion, sur $B(T)$ tout en sachant que l'on a négligé, jusqu'ici, les contributions dûes aux effets de corrélation et d'échange.

3. APPLICATIONS ET DISCUSSION

Ayant déterminé précédemment (cf : chapitres 2 et 3) :

- les moments octopolaires de CH_4, CF_4 et hexadécapolaires de CH_4, CF_4, SF_6 à partir des moments spectraux γ_1 et α_1
- le couple (ε,σ) de constantes de Lennard-Jones et l'hyperpolarisabilité A (constante de dispersion K) de ces molécules tétraédriques (octaédriques)

nous avons voulu comparer les valeurs expérimentales du second coefficient du viriel diélectrique de CH_4, de CF_4 et de SF_6 avec les valeurs que nous avons estimées antérieurement et sans introduire de paramètres supplémentaires.

- Cas du méthane CH_4 et du tétrafluorure de carbone CF_4

A partir des constantes moléculaires déterminées précédemment (cf : Table 4) et compte tenu des imprécisions expérimentales, l'accord entre les résultats expérimentaux et nos valeurs calculées est satisfaisant.

Les tables 15 et 16 permettent de constater que la contribution prépondérante à $B(T)$ est $B_D^{(o)}(T)$ de 75 à 80 % de la valeur totale aussi bien pour CH_4 que CF_4). Les contributions provenant du potentiel anisotrope de dispersion en R^{-7} sont du même ordre de grandeur que $B_o^{(0)}(T)$ dans le cas de CF_4. Ces contributions sont plus importantes pour CF_4 que pour CH_4 (respectivement environ 10 % et 5 % du $B(T)_{calc}$). En dehors des trois contributions précédentes, $B_D^{(0)}(T)$, $B_D^{(0)}(T)$ et $\Sigma B(T)_{disp.}$, les autres sont négligeables. Malgré tout, dans le cas d'un gaz pur tel que CH_4 ou CF_4, la connaissance de l'hyperpolarisabilité A n'est pas primordiale pour la détermination du second coefficient du viriel diélectrique. En conséquence, les moments

multipolaires déterminés par Kielich [70] ($|\Omega_{CH_4}|$) et par Bose et col. [41] ($|\Omega_{CH_4}|$, $|\Omega_{CF_4}|$) possèdent un ordre de grandeur satisfaisant compte tenu des approximations énoncés précédemment.

A première vue, l'accord entre l'expérience et la théorie semble justifier ces approximations. Nous avons voulu, malgré tout, estimer la contribution à $B(T)$ due aux effets de corrélation. Cette contribution en R^{-6} conduit, d'après un modèle simplifié de Buckingham [76], à une correction de la contribution $B_D^{(0)}(T)$ telle que :

$$B_D^{(0)}(T)_{\text{corrigé}} = B_D^{(0)}(T)\left\{1 + \frac{5}{36}\frac{\gamma C_6}{\alpha^4}\right\}$$

où γ est l'hyperpolarisabilité quadratique non linéaire [4] et $C_6 = \frac{3}{4}U\alpha^2$ (où U est le premier potentiel d'ionisation) le coefficient de dispersion de London [7]. Connaissant les valeurs numériques de U et γ [77-78] pour CH_4 et CF_4 on obtient respectivement pour le terme correctif $\frac{5}{36}\frac{\gamma C_6}{\alpha^4}$ la valeur 0,5 et 0,1 pour CH_4 et CF_4.

Ces résultats montrent que l'accord obtenu pour le second coefficient du viriel diélectrique entre l'expérience et la théorie est peut être fortuite en raison des effets de compensation entre les contributions de corrélation et d'échange. D'autre part, on constate que les effets de corrélation, et a fortiori les effets d'échange, sont plus faibles dans le cas du tétrafluorure de carbone que dans le cas du méthane. Par suite, les approximations utilisées dans ce travail semblent mieux adaptées au cas de CF_4 qu'à celui de CH_4. Or ceci est en opposition avec les conclusions tirées par Gharbi et Le Duff [79] à partir de l'étude de l'intensité intégrée de la raie Rayleigh dépolarisée. En effet, la correction au facteur de dépolarisation de la raie Rayleigh, dans le cas des faibles densités, est notablement plus grande dans le cas de CF_4 que dans celui de CH_4 (respectivement 1,52 et 1,07). En fait, il faut préciser que pour la

polarisabilité moyenne α de CF_4 ces auteurs ont utilisé la valeur $2,85.10^{-24}$ cm^3 tandis que nous avons pris $3,838.10^{-24}$ cm^3 (cf : table 4). En considérant cette dernière valeur, la correction mentionnée ci-dessus devient 1,13. Pour CH_4, ce problème ne se pose pas par suite du même choix de la polarisabilité moyenne α. Malgré tout, un calcul réaliste des effets de corrélation entre les états électroniques des deux molécules du couple considéré serait souhaitable.

- Cas de l'hexafluorure de soufre : SF_6

A partir des constantes moléculaires déterminées dans les chapitres 2 et 3 (cf : Table 4), et compte tenu des imprécisions expérimentales et des approximations introduites dans le présent calcul, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est encore satisfaisant. La table 17 permet de constater, comme c'était le cas pour CH_4 et CF_4, que les principales contributions au second coefficient du viriel diélectrique sont $B_D^{(0)}(T)$ et $B_D^{(2)}(T)_{disp}$ (respectivement environ 75 % et 25 % du $B(T)$ calculé). La somme de toutes les autres contributions, représentant environ 1 % de la valeur totale de $B(T)$, est négligeable. En conséquence, dans le cas d'un gaz pur tel que SF_6 la connaissance de la constante K de dispersion est primordiale pour rendre compte des valeurs du second coefficient du viriel diélectrique. Par suite, le moment hexadécapolaire déterminé par Hosticka et Bose [48] à partir de la valeur de $B(T)$, mais sans tenir compte des effets de dispersion, n'est pas crédible. Ceci explique aisément l'écart d'un ordre de grandeur entre la valeur déterminée par ces auteurs et celle estimée dans notre travail [24,80, table 4]. Toujours à partir de la table 17, notons que par suite de leurs expressions analytiques toutes les contributions à $B(T)$, pour cette molécule octaédrique, décroissent lorsque la température croît. C'était d'ailleurs le cas pour les molécules tétraédriques étudiées précédemment.

Là encore, l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées semble indiquer que les effets de corrélation sont compensés par ceux d'échange. Malgré tout, avec le modèle simplifié de Buckingham [76], ces deux effets sont plus faibles (le terme correctif $\frac{5}{36}\frac{\gamma C_6}{\alpha^4}$ est voisin de 0,05) que dans le cas de CH_4 ou CF_4. Ceci parait indiquer que ces effets sont d'autant plus faibles que la molécule possède un plus grand nombre d'électrons.

La discussion précédente et le bon accord numérique obtenue pour $B(T)$ tendent à montrer que la valeur de la constante K de dispersion déterminée à partir du second coefficient du viriel de pression est réaliste.

En conclusion, on a pu rendre compte, avec un bon accord, des valeurs expérimentales du second coefficient du viriel diélectrique. Celui-ci dépend essentiellement des effets de distorsion induits par les interactions moléculaires aussi bien pour les molécules octaédriques que pour les molécules tétraédriques. Dans tous les cas, l'accord entre l'expérience et la théorie suggère que les effets de corrélation et d'échange se compensent. Contrairement aux contributions de la polarisation d'orientation, celles de distorsion (qui correspondent à la région du spectre électronique) ne sont pas accessibles par la mesure des moments spectraux. En conséquence, si les effets de polarisation de distorsion sont prépondérants, comme c'est le cas pour CH_4, CF_4, SF_6, le mécanisme de polarisation intermoléculaire est d'origine différente selon que les expériences portent sur le moment d'ordre zéro ou sur le second coefficient du viriel diélectrique. Rappelons que le moment d'ordre zéro est en pratique déduit du seul spectre infrarouge (et n'inclut donc pas la région des ultra-violet).

o o
o

CHAPITRE 5

P.ISNARD, D.ROBERT, L.GALATRY : C.R.Acad.Sc.Paris 278B, 861 (1974)

P.ISNARD, C.BOULET, D.ROBERT, L.GALATRY : Mol.Phys. 33, 259 (1977)

SECTION DE CHOC
ELARGISSEMENT DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION

1. POSITION DU PROBLEME

L'étude de la section efficace différentielle de choc qui régit les phénomènes tels que la relaxation rotationnelle et vibrationnelle, les propriétés de transport et les formes de raies spectrales constitue un des problèmes importants de la physique des interactions moléculaires.

Les théories de collision existantes peuvent être classées en trois catégories suivant que la description choisie est entièrement quantique, semi-classique ou entièrement classique. La première est bien évidemment la plus rigoureuse, mais elle requiert la détermination numérique de l'équation de Schrödinger, qui pour des molécules tétraédriques ou octaédriques est actuellement inaccessible. Par ailleurs, l'approche purement classique ne tient pas compte de la structure quantique des niveaux rotationnels. Or cette structure joue un rôle important dans les transferts d'énergie des molécules, plus particulièrement pour les molécules présentant une constante B élevée de rotation. Comme nous nous intéresserons par la suite aux couples moléculaires HCl-CF_4 et HCl-SiF_4, nous adopterons la description semi-classique qui est la plus appropriée alors.

L'absence de connaissances de l'énergie potentielle anisotrope à courte distance, pour les couples moléculaires menttionnés ci-dessus, nous a conduits à retenir la théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte [82-83]. Celle-ci consiste à traiter le mouvement de vibration-rotation des molécules par la mécanique quantique, les mouvements de translation étant décrits

classiquement par des trajectoires rectilignes parcourues à vitesse constante. Nous discuterons dans ce chapitre des limitations introduites dans nos calculs pour ce modèle. Le formalisme des perturbations dépendant du temps permet alors de calculer la probabilité de transition sous l'action de l'énergie potentielle d'interaction. Comme il est bien connu [84], l'étude de l'élargissement des raies spectrales permet d'analyser l'influence relative des différentes contributions (pincipalement électrostatique et de dispersion) à l'énergie potentielle. Le but de ce chapitre est d'obtenir une telle analyse pour le cas d'un gaz composé de molécules diatomiques spectroscopiquement actives perturbées par des molécules tétraédriques. De plus, nous avons voulu examiner, pour les systèmes moléculaires considérés, les conclusions déduites par Giraud, Robert et Galatry [85] en ce qui concerne la dépendance vibrationnelle des largeurs de raies. Cette dépendance est fonction des nombres quantiques vibrationnels de l'état initial (v_i) et de l'état final (v_F). Il a été montré que pour des molécules perturbatrices monoatomiques, la largeur d'une raie spectrale, correspondant à une transition rotationnelle bien définie, croît lorsque l'on passe de la bande 0-0 à la bande fondamentale 1-0, et <u>à fortiori</u> à la première harmonique 2-0 [86-88]. Cet effet est dû au fait que, pour des oscillateurs fortement anharmoniques, la principale contribution à l'élargissement des raies provient de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire [85-87,89]. Pour des molécules perturbatrices diatomiques, l'effet vibrationnel précédent disparait. L'intensité de l'énergie potentielle électrostatique à longue distance (potentiel dipôle-dipôle) rend les chocs efficaces à des distances intermoléculaires supérieures à celles pour lesquelles les effets d' anharmonicité vibrationnelles peuvent se manifester [85]. Il nous a semblé intéressant de voir si cet effet vibrationnel se manifestait dans le cas où les molécules perturbatrices appartiennent au groupe de symétrie T_d (voir remarque 1). Dans ce cas,

---

<u>Remarque 1</u> : Nous n'avons pas considéré le cas des molécules octaédriques car, à ce jour, aucune expérience d'élargissement par pression n'a été effectuée en dehors des cinq premières raies de rotation pure du gaz fluorhydrique perturbé par SF_6 comprimé [90].

les premiers termes électrostatiques proviennent de l'énergie d'interaction dipôle-octopôle (en R^{-5}) dont la portée est intermédiaire entre celle du terme dipôle-dipôle (en R^{-3}), pour HCl pur, et des termes de dispersion (en R^{-6} et R^{-7}) pour HCl-gaz rare.

Avant d'aborder ces différents points, nous expliciterons l'expression de la section efficace différentielle dans le cas d'un couple constitué d'une molécule diatomique et d'une molécule tétraédrique.

2. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE DIFFERENTIELLE DE COLLISION

A partir de l'expression du coefficient d'absorption $\alpha(\omega_j)$ pour des solutions gazeuses diluées il est possible de réaliser un calcul effectif des élargissements des raies spectrales de vibration-rotation. Pour plus de détails concernant cette détermination, nous renvoyons le lecteur aux références [12,82,83,91]. Examinons, malgré tout, les différentes hypothèses utilisées :

- pour les mélanges moléculaires étudiés par la suite, les molécules étant peu polarisables, les effets dûs aux moments dipolaires induits peuvent être négligés devant ceux dûs aux moments dipolaires permanents.

- ne considérant que les cas où les molécules actives sont diluées dans un gaz non polaire, on ne tiendra compte que de l'autocorrélation du moment dipolaire, négligeant ainsi les corrélations entre molécules actives. L'étude des propriétés spectroscopiques du système actif se ramène donc à l'étude des propriétés de l'une de ces molécules.

- l'approximation de l'impact a été utilisée. Cette approximation consiste à représenter l'interaction entre les systèmes actif et perturbateur par une succession de chocs binaires dont la durée moyenne est supposée très faible devant celle entre deux chocs.

- les mouvements de translation des molécules perturbatrices par rapport à la molécule active sont supposés rectilignes et uniformes. Le fait de considérer le seul mouvement relatif du perturbateur par rapport à la molécule spectroscopiquement active revient à négliger l'élargissement par effet Doppler, ce qui est légitime pour des pressions de l'ordre d'un dixième d'atmosphère dans les conditions usuelles de température [92].

- le choix de l'approximation de l'impact permet une nouvelle simplification dans la description du phénomène. En effet, les chocs étant supposés statistiquement indépendants, le système étudié peut être considéré comme constitué par une molécule active et une seule molécule perturbatrice (que l'on désignera désormais par molécule 1 et molécule 2 respectivement).

- on se placera dans le cas de spectres parfaitement résolus, c'est-à-dire constitués de raies individuelles bien séparées ce qui est tout à fait justifié expérimentalement pour des mélanges gazeux faiblement comprimés. Nous n'envisagerons donc pas le phénomène de recouvrement des raies spectrales [93].

On peut alors montrer [12,82,83,91] que par suite de l'approximation de l'impact, la forme de chaque raie est bien Lorentzienne. Chacune est centrée sur une fréquence angulaire ω'_{fi} déplacée, par rapport à la fréquence ω_{fi} de la molécule active isolée (la transition optique considérée est $i \rightarrow f$), de la quantité

$$\delta = - N_2 \overline{v \, Im\{\sigma(v)\}}$$

et possède une demi-largeur à mi-hauteur égale à

$$\gamma = N_2 \overline{v R\{\sigma(v)\}}$$

où v est la vitesse relative du perturbateur, N_2 la densité des molécules perturbatrices, $R\{\sigma(v)\}$ et $\mathcal{I}m\{\sigma(v)\}$ les parties réelle et imaginaire de $\sigma(v)$, $\overline{X}$ la moyenne de X. Par ailleurs

$$\sigma(v) = \sum_{v_2, j_2} \rho_{v_2, j_2} \int_0^\infty 2\pi b S(b,v) db$$

où b est le paramètre d'impact, (cf : figure 6)
ρ_{v_2, j_2} le facteur de population relatif aux molécules perturbatrices. S(b,v) désigne la section différentielle de collision qui s'écrit

$$S(b,v) = S_1(b,v) + S_2(b,v)$$

avec

$$\mathcal{I}m\{S(b,v)\} = S_1(b,v) \quad \text{et} \quad R\{S(b,v)\} = S_2(b,v)$$

Afin de poursuivre le calcul de la section efficace différentielle $S_2(b,v)$ appelée fréquemment fonction d'interruption, il faut se souvenir que, dans le cas général, l'énergie potentielle d'interaction entre molécules linéaires et molécules tétraédriques se présente sous la forme (cf : chapitre 1)

$$V = \sum_{\{n\}} \sum_{\substack{k_1 \\ \lambda_1}} \sum_{\substack{k_2 \\ \lambda_2, \mu_2}} {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2 \mu_2} C^{(v)}_{\{\beta\}} \left[R(t), \Psi(t) \right] Y^{k_1}_{\lambda_1}(\vartheta, \varphi) D^{k_2}_{\lambda_2, \mu_2}(\alpha, \beta, \gamma)$$

où le symbole $\{n\}$ représente le type d'interaction envisagé. La dépendance temporelle du potentiel intermoléculaire est contenue dans les deux paramètres R et Ψ qui déterminent la trajectoire des molécules d'un couple (cf : figure 3). Les

harmoniques sphériques $Y^{k_1}_{\lambda_1}(\theta,\varphi)$ et les matrices de rotation $D^{k_2}_{\lambda_2,\mu_2}(\alpha,\beta,\gamma)$ (voir appendice 2) permettent de caractériser respectivement l'orientation mutuelle des molécules linéaire et tétraédrique (cf : chapitre 1). La dépendance vibrationnelle de l'énergie potentielle d'interaction (notée par l'indice v) se fait par l'intermédiaire des paramètres attachés à la molécule active 1 (voir remarque 2). Notons enfin que le lecteur pourra trouver la liste des coefficients $\lambda_1^{k_1}\lambda_2^{k_2}{}_{\mu_2} C^{(v)}_{\{\beta\}}$ dans la référence [8].

Afin d'obtenir l'expression de la fonction d'interruption, il est de plus nécessaire d'expliciter les fonctions d'état $\Phi_{J_2,K_2,M_2}(\alpha,\beta,\gamma)$ d'une molécule tétraédrique. A partir de l'énergie de rotation d'une toupie sphérique, ce qui est le cas des molécules tétraédriques, on peut montrer que la fonction rotationnelle $\Phi_{J,K,M}(\beta,\alpha,\gamma)$ est définie par [11] :

$$\Phi_{J,K,M}(\beta,\alpha,\gamma) = \frac{1}{2\pi}(-)^{\frac{|M-K|+M-K}{2}} e^{iK\gamma}\, e^{iM\alpha}$$

$$\left[\frac{(2J+1)\left(J+\frac{|K+M|+|K-M|}{2}\right)!}{2\left(J-\frac{|K-M|+|K+M|}{2}\right)!\left(J-\frac{|K-M|-|K+M|}{2}\right)!\left(J+\frac{|K-M|-|K+M|}{2}\right)!}\right]^{1/2}$$

$$\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{-|K-M|}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{-|K+M|}\frac{d^{\nu}}{dx^{\nu}}\left[x^{J+\frac{|K-M|-|K+M|}{2}}\right.$$

$$\left.(1-x)^{J-\frac{|K-M|-|K+M|}{2}}\right]$$

Remarque 2 : Il faut préciser que la structure vibrationnelle de la molécule perturbatrice n'apparaîtra qu'au second ordre du développement des coordonnées internes de vibration [85], et en conséquence ne sera pas retenue par la suite.

où $x = \sin^2 \frac{\beta}{2}$, $\nu = J - \frac{|K+M| + |K-M|}{2}$

On a pu montrer [8] que quel que soit le couple (K,M) (voir remarque 3) les états de rotation s'explicitaient en fonction des matrices de rotation par la relation :

$$\Phi_{J,K,M}(\beta,\alpha,\gamma) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}\, D^{J*}_{M,K}(\alpha,\beta,\gamma)$$

Le calcul effectif de l'expression analytique de la section différentielle de choc $S_2(b,v)$ se ramène alors au calcul des éléments de matrice de la forme

$$\langle \Phi_{J_2K_2M_2} | D^{k_2}_{\lambda_2\mu_2} | \Phi_{J_2'K_2'M_2'} \rangle =$$

$$\sqrt{\frac{2J_2+1}{2J_2'+1}} (J_2 k_2 K_2 \mu_2 | J_2' K_2') (J_2 k_2 M_2 \lambda_2 | J_2' M_2')$$

où (...|...) est un coefficient de Clebsch-Gordan (cf : appendice 4 pour la démonstration). La présente étude requiert la détermination, jusqu'à l'ordre 4 inclus, de ces coefficients dont le lecteur trouvera la liste en appendice 4.

Nous définissons maintenant les transformées de Fourier des coefficients $\begin{matrix} k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \mu_2 \end{matrix} C^{(v)}_{\{\beta\}}(t)$

Remarque 3 : Pour une valeur particulière du nombre quantique rotationnel J, l'énergie de rotation est égale à $E_J = hcB_e J(J+1)$ *où* B_e *est la constante de rotation à l'équilibre, et cet état est dégénéré. En effet, K et M peuvent prendre indépendamment l'un de l'autre 2J+1 valuers. Il existera donc* $(2J+1)^2$ *fonctions* $\Phi_{J,K,M}$ *alors que l'énergie de rotation aura toujours la valeur choisie.*

$$\begin{matrix} k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \mu_2 \end{matrix} A^{(v)}_{\{\beta\}}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_{j_i j_i'} + \omega_{j_2 j_2'})t} \begin{matrix} k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \mu_2 \end{matrix} C^{(v)}_{\{\beta\}}(t)dt$$

où $k = \frac{b}{v}(\omega_{j_i j_i'} + \omega_{j_2 j_2'})$.

Il est alors possible d'établir que, dans le cas de molécules diatomiques perturbées par des molécules tétraédriques, la fonction d'interruption s'écrit :

$$S_2(b,v) = S_2(b,v)_{outer,i} + S_2(b,v)_{outer,f} + S_2(b,v)_{middle}$$

Si l'on tient compte de la non-additivité de la section efficace différentielle [94] par rapport aux différentes contributions ayant le même ordre dans le développement du potentiel (cf : page 91) on a

$$S_2(b,v)_{\substack{outer \\ (middle)}} = \sum_{\{\beta\},\{\beta'\}} S^{\{\beta\}}_{2\{\beta'\}}(b,v)_{\substack{outer \\ (middle)}}$$

(Les termes relatifs à des contributions différentes $\{\beta\} \neq \{\beta'\}$ sont appelés termes d'interférence)

avec $$S^{\{\beta\}}_{2\{\beta'\}}(b,v)_{outer,i} = \frac{\hbar^{-2}}{8\pi} \sum_{j_i'} \sum_{j_2' K_2'} \sum_{\substack{\{\beta\} \\ \{\beta'\}}} \sum_{k_1 \lambda_1} \sum_{\substack{k_2 \\ \lambda_2 \\ \mu_2}}$$

$$\times \frac{(j_i k_1 00 | j_i' 0)^2 (j_2 k_2 K_2 \mu_2 | j_2' K_2')^2}{(2k_2 + 1)} \begin{matrix} k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ 2 \end{matrix} A^{(v_i)}_{\{\beta\}}(k) \begin{matrix} k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \mu_2 \end{matrix} A^{*(v_i)}_{\{\beta'\}}(k)$$

$S^{\{\beta\}}_{2\{\beta'\}}(b,v)_{outer,f}$ est obtenu en remplaçant dans la relation précédente l'indice i par l'indice f.

$$S_{2\,\{\beta'\}}^{\{\beta\}}(b,v)_{middle} = (-)^{j_i+j_f}\frac{\hbar^{-2}}{4\pi}\sqrt{(2j_i+1)(2j_f+1)}\sum_{\substack{j_2'\\K_2'}}\sum_{\substack{\{\beta\}\\\{\beta'\}}}\sum_{k_1\,\lambda_1}\sum_{\substack{k_2\\\lambda_2\\\mu_2}}$$

$$\times\,(-)^{\frac{k_1+\lambda_1+\lambda_2+\mu_2}{(2k_2+1)}}(j_i k_1 00|j_i 0)(j_f k_1 00|j_f 0)$$

$$\times\,(j_2 k_2 K_2 \mu_2|j_2' K_2')^2 W(j_i j_f j_i j_f, 1k_1)$$

$$\times\,{}^{k_1 k_2}_{\lambda_1\lambda_2}{}_{\mu_2}A_{\{\beta\}}^{(v_f)}(\omega_{j_2 j_2'})\,{}^{k_1\;k_2}_{-\lambda_1-\lambda_2}{}_{-\mu_2}A_{\{\beta'\}}^{(v_i)}(\omega_{j_2' j_2})$$

où $W(j_i j_f j_i j_f, 1k_1)$ est un coefficient de Racah (voir appendice 4). Si dans les relations précédentes on pose $\mu_2 = 0$, ce qui conduit à $K_2 = K_2'$ d'après les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan, et sachant que $D^{k_2}_{\lambda_2 0}(\alpha,\beta,0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k_2+1}}\,Y^{k_2*}_{2}(\beta,\alpha)$, on obtient alors les relations permettant d'obtenir la fonction d'interruption concernant l'interaction entre une molécule linéaire et une toupie symétrique, relations qui ont été déterminées précédemment par Tsao et Curnutte [83]. Si de plus nous posons $K_2 = K_2' = 0$ on obtient alors les résultats relatifs au cas de l'interaction de deux molécules linéaires diatomiques, cas étudié par Robert, Giraud et Galatry [94].

A partir des relations précédentes, il a été possible de déterminer les différentes contributions ${}^{k_1,k_2}S_{2\,\{\beta'\}}^{\{\beta\}}(b)$ provenant du potentiel intermoléculaire défini au chapitre 1, aussi bien dans le cas des raies de rotation pure que dans le cas des raies de vibration-rotation. Ces différentes contributions se décomposent comme suit :

- cas de la rotation pure : 188 contributions dont 7 provenant de la partie électrostatique du potentiel intermoléculaire, 15 de la partie inductive, 25 de la partie dispersive et 141 des effets d'interférence [94].

- cas de la vibration-rotation : 314 contributions dont 7 provenant de $V_{élec}$, 23 de V_{ind}, 40 de V_{disp} et 244 des effets d'interférence.

Toutes ces contributions ont été calculées [8] et l'appendice 5 présente la liste de celles effectivement retenues dans la présente étude. Leur nombre est notablement plus petit car nous avons négligé toutes celles provenant des tenseurs d'hyperpolarisabilités $E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$ et $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ (les valeurs numériques des paramètres moléculaires déduits de ces tenseurs n'ayant pas encore été déterminées pour les molécules envisagées).

Disposant donc de l'expression analytique de la section efficace différentielle de collision $S_2(b)$ il est possible d'étudier le problème de l'élargissement par pression des mélanges gazeux comprimés contenant des molécules tétraédriques. Jusqu'ici, toutes les interprétations théoriques de ce phénomène omettaient le potentiel anisotrope de dispersion en R^{-7} (cf : chapitre 1) [95-98]. En effet la valeur de l'hyperpolarisabilité A des molécules tétraédriques était inconnue. Ayant déterminé précédemment cette valeur (cf : chapitre 3), il est désormais possible de savoir dans quelle mesure l'énergie potentielle anisotrope de dispersion jouent un rôle dans l'élargissement des raies de vibration-rotation.

Malgré tout, en premier lieu nous avons négligé la structure détaillée de la molécule tétraédrique en l'assimilant à un atome afin de savoir si un modèle simplifié permettait d'expliquer les résultats expérimentaux observés.

3. ELARGISSEMENT DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION LORSQUE LA MOLECULE TETRAEDRIQUE EST ASSIMILEE A UN ATOME

Pour effectuer cette détermination théorique, nous avons utilisé le formalisme de l'élargissement des raies spectrales dans le cas où la molécule perturbatrice est monoatomique ; formalisme présenté par Robert, Giraud et Galatry [85,89,91,94] (voir remarque 4). D'autre part, nous avons considéré les faits suivants :

- Afin de prendre en compte la très forte réorganisation de l'état interne de la molécule absorbante pour les faibles paramètres d'impact b, nous avons utilisé l'approximation du "cut-off" d'Anderson [82]. Celle-ci, compte-tenu de la variation monotone de $S_2(b)$ par rapport à b [85-91], consiste à prendre la fonction $S_2(b)$ égale à l'unité à partir d'une valeur critique b_o telle que $S_2(b_o) = 1$. Ceci suppose donc que les chocs tels que $b < b_o$ interrompent complètement la radiation.

- Le facteur $\frac{3}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \alpha_1 \alpha_2$ intervenant dans les contributions de dispersion et d'interférences à la fonction d'interruption a été remplacé par le coefficient de Lennard-Jones $4\varepsilon\sigma^6$.

- La dépendance vibrationnelle de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire a été prise en compte de la même manière que dans la référence [85] : sa principale influence sur la section efficace différentielle de collision provient de la contribution

---

Remarque 4 : A partir des expressions citées précédemment, on obtient le formalisme des références [85,89,91,94] en posant dans nos expressions $\mu_2 = K_2 = K'_2 = 0$ *et dans le potentiel intermoléculaire* $\Omega_2 = \Phi_2 = A_2 = 0$.

$$^{0,0}S_2(b) = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{8\hbar v}\right)^2 \left[\frac{\langle v_f|4\varepsilon\sigma^6+\alpha_2\mu_1^2|v_f\rangle - \langle v_i|4\varepsilon\sigma^6+\alpha_2\mu_1^2|v_i\rangle}{b^5}\right.$$

$$\left. - \frac{21}{32}\,\frac{\langle v_f|4\varepsilon\sigma^{12}|v_f\rangle - \langle v_i|4\varepsilon\sigma^{12}|v_i\rangle}{b^{11}}\right]^2$$

- Les constantes moléculaires de la molécule perturbatrice, c'est-à-dire la polarisabilité et les paramètres de Lennard-Jones, sont celles du perturbateur tétraédrique.

- Enfin, voulant étudier l'élargissement des raies de vibration-rotation dans le cas d'un gaz formé de molécules diatomiques perturbées par des molécules tétraédriques lourdes présentant un grand moment d'inertie, nous avons été limités par la rareté des résultats expérimentaux disponibles. En effet :

i) Crane-Robinson et Thompson [100] ont étudié les systèmes CO-CH_4 et CO-CF_4. Malheureusement, ces résultats ne nous sont pas utiles d'après la considération précédente puisque la constante rotationnelle du perturbateur (B_2 = 5,24 cm^{-1} pour CH_4 et 0,189 cm^{-1} pour CF_4) n'est pas très faible en regard de celle de la molécule active (B_1 = 1,92 cm^{-1}).

ii) Rank et al. [101] ont étudié le système HCl-CH_4. Pour la même raison que précédemment, (B_1 = 10,44 cm^{-1}) nous n'avons pas retenu ce cas. Ils ont également étudié le système HCl-CF_4 qui remplit la condition souhaitée. Malheureusement, les seuls résultats expérimentaux dont nous disposons sont relatifs à la bande fondamentale 1-0. Cependant, connaissant les constantes moléculaires du système HCl-CF_4 (pour HCl nous renvoyons le lecteur à la référence [91], pour CF_4 à la table 4), la détermination des largeurs de raies de ce système servira de test.

iii) Piollet et al. [102] ont étudié le système HCl-SiF_4 aussi bien pour la bande fondamentale, que pour la première harmonique (2-0). D'autre part, comme B_2 = 0,140 cm^{-1}, ces ré-

sultats expérimentaux sont d'un intérêt certain pour vérifier si les effets quantiques attachés à la molécule perturbatrice peuvent être négligés dans le cas où cette molécule présente un grand moment d'inertie [81].

Compte-tenu de ces circonstances la détermination de l'élargissement des systèmes HCl-CF_4 (1-0) et HCl-SiF_4 (1-0 et 2-0) a pu être entreprise. Les résultats obtenus sont reportés dans les tables 18 et 19. De ces résultats, où le perturbateur est assimilé à un atome, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les valeurs numériques obtenues sont loin d'être en accord avec les valeurs expérimentales : en effet ces valeurs théoriques ne représentent qu'environ 70 % de l'effet observé - aussi bien pour HCl-CF_4 que pour HCl-SiF_4.

- La procédure de cut-off d'Anderson n'est applicable que pour les faibles valeurs de $|m|$ ($|m| = 1,2,3$) ; ceci étant dû à l'insuffisance de l'approximation de la trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante pour les courtes distances [89,104]. On a pu montrer [8] que, pour ces valeurs de $|m|$:

i) la principale contribution à la fonction d'interruption $S_2(b)$, lorsque $b = b_o$, provenait de la partie anisotrope du potentiel de dispersion.

ii) la partie inductive du potentiel intermoléculaire ne joue pratiquement aucun rôle, si ce n'est par l'intermédiaire des contributions croisées du type "induction-dispersion".

iii) la partie isotrope du potentiel intermoléculaire joue un rôle plus important pour la première harmonique que pour la bande fondamentale. Sa contribution à la demi-largeur à mi-hauteur dépend fortement de v_i et v_f [85]. Ainsi,

dans le cas de $HCl-SiF_4$ (seul cas où l'on dispose de résultats expérimentaux relatifs à deux bandes vibrationnelles) on peut constater la forte dépendance en v (pour $|m| = 3$, on a une augmentation de 14.10^{-3} cm^{-1} atm^{-1} pour γ lorsque l'on passe de la bande 1-0 à la bande 2-0 (cf : table 19)). Or ces résultats ne sont pas du tout compatibles avec l'expérience (au maximum, on a une augmentation de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale : 4.10^{-3} cm^{-1} atm^{-1} (cf : table 19)). Par suite, assimiler une molécule tétraédrique à un atome n'est pas du tout réaliste, puisque l'on donne une importance beaucoup trop grande à la partie isotrope ${}^{0,0}S_2(b)$ du potentiel intermoléculaire. En conséquence, il faut considérer d'autres contributions à la fonction d'interruption, contributions qui doivent prendre le pas sur la précédente et donc atténuer la dépendance vibrationnelle mentionnée précédemment. Il est logique de penser que ces contributions doivent provenir de la partie anisotrope du potentiel électrostatique qui est nulle lorsque la molécule tétraédrique est assimilée à un atome.

Pour $|m| > 3$, les résultats obtenus sont sujets à caution car dans ce cas ($b_o < \sigma$) un recouvrement non réaliste des nuages électroniques a lieu dans le modèle considéré ici. On peut penser que l'introduction dans le potentiel intermoléculaire de la partie électrostatique fera reculer la "barre" du cut-off vers des valeurs de $|m|$ plus élevées.

D'autre part, pour une transition donnée $j_i j_2 \rightarrow j_i' j_2'$ induite par collision, $\Delta\omega = \omega_{j_i j_i'} + \omega_{j_2 j_2'}$ est équivalent à $\omega_{j_i j_i'}$ dans le cas où la molécule perturbatrice présente un grand moment d'inertie par rapport à celui de la molécule active, c'est-à-dire dans le cas où $B_2 << B_1$ ce qui est le cas de $HCl-CF_4$ et $HCl-SiF_4$ par exemple (cf : § 4). Alors, on peut montrer que $\Delta\omega^{u_1\Omega_2} = 2B_1(j_i+1)$ pour une transition induite par le potentiel électrostatique $V_{u_1\Omega_2}$ (cf : chapitre 1) et $\Delta\omega^{\vartheta_1\Omega_2} = 0$ ou $2B_1(2j_i+3)$ pour une transition induite par le potentiel électrostatique $V_{\vartheta_1\Omega_2}$ (cf : chapitre 1).

Ainsi, pour des collisions efficaces, la valeur (réaliste) de une pico-seconde pour $\frac{b}{v}$ conduit, pour la première raie ($j_i = 0$) à une valeur de l'ordre de 4 pour le paramètre de résonance $k^{\mu_1\Omega_2} = \frac{b}{v} \Delta\omega^{\mu_1\Omega_2}$ ce qui implique pour la fonction de résonance : $f_1(k) \sim 1$ (cf : Appendice 5). Cette dernière valeur est très proche de celle correspondant à la résonance maximum ($f_1(k) = 1,3$ pour $k = 2,5$). Pour les autres raies ($j_i \geq 1$) la fonction de résonance tend rapidement vers zéro lorsque j_i augmente, car dans ce cas $k^{\mu_1\Omega_2}$ est proportionnel à j_i (voir remarque 5). D'autre part, par l'intermédiaire de $V_{\theta_1\Omega_2}$, les transitions induites telles que $\Delta_{ji} = 0$ sont maintenant permises, et ainsi la condition de résonance est parfaitement remplie quelle que soit la valeur de j_i ; par suite, cette contribution provenant du potentiel anisotrope électrostatique aura une influence importante sur chaque raie observée du spectre ; et par conséquent les demi-largeurs à mi-hauteur calculées devraient être plus proches de la réalité.

Avant d'examiner les conséquences de l'introduction de la partie anisotrope électrostatique dans le potentiel intermoléculaire (cf : chapitre 1) pour la détermination de γ, nous allons présenter l'hypothèse simplificatrice que nous avons retenue pour mener à bien cette détermination.

Remarque 5 : Les fonctions de résonance $f_n(k)$ sont maximales pour les chocs élastiques du point de vue du couple (conservation de l'énergie rotationnelle) ; elles tendent rapidement vers zéro lorsque ces chocs deviennent de plus en plus inélastiques.

4. SIMPLIFICATION EFFECTUEE POUR LE CALCUL DE γ LORSQUE LE PERTURBATEUR EST UNE MOLECULE TETRAEDRIQUE DE GRAND MOMENT D'INERTIE

La stricte application de la théorie d'Anderson et de Tsao et Curnutte [82,83] dans le cas de l'interaction entre une molécule linéaire et une molécule tétraédrique conduit à la détermination de la section efficace $\sigma_{j_2K_2}$ pour chaque couple (j_2,K_2). Ainsi, pour chaque valeur de j_2, $2j_2+1$ déterminations distinctes de la fonction d'interruption $S_2(b)$ et du paramètre d'impact $b_o(j_2,K_2)$ tel que $S_2\left(b_o(j_2,K_2)\right) = 1$ sont nécessaires. Or, lorsque la molécule perturbatrice présente un grand moment d'inertie (ce qui est le cas de la plupart des molécules tétraédriques), le nombre de niveaux j_2 peuplés est important (par exemple de l'ordre de 80 pour SiF_4 à 300°K (cf. : figure 7) et par suite la détermination des demi-largeurs à mi-hauteur nécessiterait un temps de calcul sur ordinateur considérable.

Lorsque la molécule perturbatrice a un grand moment d'inertie par rapport à celui de la molécule spectroscopiquement active, c'est-à-dire lorsque $B_1 >> B_2$, Giraud, Robert et Galatry [81] ont montré qu'il est alors possible d'exprimer, sous certaines conditions, la fonction d'interruption $S_2(b)$ sous la forme d'un développement. Le premier terme de celui-ci n'est autre que la fonction $S_2(b)$ obtenue en remplaçant la moyenne quantique sur les états de la molécule perturbatrice par une moyenne classique sur toutes les orientations initiales de celle-ci. Si le présent modèle est applicable à notre étude, celà nous permettra alors d'éviter la détermination des $2j_2+1$ fonctions d'interruption pour chaque nombre quantique rotationnel j_2 de la molécule perturbatrice. Etudions maintenant les conditions de validité d'un tel modèle dans le cas du $HCl-CF_4$ et $HCl-SiF_4$. Selon les valeurs de $\Delta\omega$ deux cas sont à envisager :

- celui où $\omega_{j_i j'_i} = 0$, ce qui se produit pour les termes élastiques du point de vue de la molécule active ; plus préci-

sément pour toutes les contributions $S_2^{\{\beta\}}{}_{\{\beta'\}outer}$ et $S_2^{\{\beta\}}{}_{\{\beta'\}middle}$ pour lesquelles k_1 est un nombre pair. La condition $\omega_{j_i j_i'} = 0$ conduit donc à l'existence des transitions induites par collision telles que $\Delta_{ji} = 0$.

- celui où $\omega_{j_i j_i'} \neq 0$ ce qui est réalisé pour tous les autres termes.

Analysons plus en détail ces deux possibilités.

i) $\omega_{j_i j_i'} \neq 0$

Giraud, Robert et Galatry [81] ont montré qu'un traitement classique du mouvement de rotation de la molécule est possible si

$$\omega_{j_2 j_2'} \ll \omega_{j_i j_i'}$$

ce qui conduit à la condition

$$j_i \geq \frac{k_2 B_2}{k_1 B_1} \delta_{j_2} - \frac{k_1 + 1}{2}$$

où δ_{j_2} représente le domaine des valeurs du nombre quantique j_2 pour lesquelles les niveaux rotationnels ont une population relative substantielle. C'est ainsi, que pour tous les niveaux qui ont une population relative au moins égale à 5 % de celle du niveau le plus peuplé ($j_{2_{max}} = 30$ pour CF_4 et $j_{2_{max}} = 36$ pour SiF_4 (cf : figure 7)) celà conduit à $\delta_{j_2} = 75$ pour CF_4 et $\delta_{j_2} = 85$ pour SiF_4 ([8], fig.7). Par suite, à partir de l'inégalité précédente, on peut obtenir aisément le seuil de la valeur du nombre quantique rotationnel j_i pour les différents couples (k_1, k_2) liés au type d'interaction considéré (cf : Appendice 5). Les propriétés de résonance du mécanisme de collision conduisent, ici, à une efficacité particulière de la contribution électrostatique dipôle-octopôle, mais seulement pour les deux premières raies (cf : § 3). Pour toutes les autres contributions à la fonction d'interruption, la valeur seuil de j_i obtenue est $j_i = 1$.

Notons, enfin, que pour les contributions d'origine inductive ou dispersive pour lesquelles $k_2 = 0$ (cf : Appendice 5) la condition $\omega_{j_2 j_2'} << \omega_{j_i j_i'}$ est, bien entendu, parfaitement remplie.
Par conséquent, il est raisonnable d'admettre que le traitement classique du mouvement de rotation de la molécule perturbatrice convient à notre étude.

ii) $\omega_{j_i j_i'} = 0$

C'est le cas de la contribution déduite du potentiel électrostatique $V_{\theta_1 \Omega_2}$; contribution pour laquelle k_1 est un nombre pair. La condition de validité est, dans ce cas [81]

$$\omega_{j_2 j_2'}^{\theta_1 \Omega_2} \Delta t^{\theta_1 \Omega_2} \leq 1$$

où $\Delta t^{\theta_1 \Omega_2}$ représente, pour cette contribution, la durée de la collision. Il est bien évident que cette condition doit être remplie pour toutes les transitions $j_2 \rightarrow j_2'$ où j_2 appartient au domaine δ_{j_2} précédemment considéré.

L'inégalité précédente revient à considérer que le paramètre de résonance k est nul ; ce qui conduit, pour la contribution envisagée, à la valeur $f_2(k) \equiv f_2(0) = 1$ de la fonction de résonance pour chaque valeur de k inférieure à une valeur limite, notée $k_{max}^{\theta_1 \Omega_2}$, telle que [8]

$$k_{max}^{\theta_1 \Omega_2} = \int_0^{\infty} f_2(k) dk = 7,5$$

Connaissant cette valeur limite, la durée de la collision se déduit facilement à partir de

$$\Delta t^{\theta_1 \Omega_2} = \frac{b_o}{\bar{v}} \frac{1}{k_{max}^{\theta_1 \Omega_2}}$$

Ainsi, la condition de validité $\omega_{j_2 j_2'}{}^{\theta_1\Omega_2} \Delta t^{\theta_1\Omega_2} \leq 1$ conduit à une détermination d'un domaine des valeurs du nombre quantique j_2 ($0 \leq j_2 \leq j_{2_{limite}}$) pour lequel le traitement classique du mouvement de rotation de la molécule perturbatrice sera applicable. Les valeurs $j_{2_{limite}}$ sont rassemblées dans la table 20, valeurs obtenues en ayant considéré $\frac{b_o}{\bar{v}}$ = 1 picoseconde (ce qui conduit à $\Delta t^{\theta_1\Omega_2}$ = 0,13 ps). En rappelant que δ_{j_2} = 75 pour CF_4 et 85 pour SiF_4, cette table montre que le traitement classique est acceptable pour la plupart des transitions $j_2 \rightarrow j_2'$. En conséquence, la simplification envisagée pour la détermination de la demi-largeur à mi-hauteur lorsque le perturbateur est une molécule tétraédrique de grand moment d'inertie a été adoptée. Examinons alors les résultats obtenus.

5. ELARGISSEMENT DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION DE HCl-CF_4 ET HCl-SiF_4

a) ETUDE DE HCl-CF_4 (bande 1 → 0)

Ayant déterminé précédemment les constantes moléculaires de la molécule tétraédrique CF_4 (cf : chapitres 2 et 3, table 4), la détermination de la demi-largeur à mi-hauteur des raies de vibration-rotation de la bande V = 0 → V = 1 de HCl-CF_4 a été réalisé en utilisant la procédure d'Anderson, Tsao et Curnutte [82,83]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la table 18. Comme on peut le constater, seules les raies telles que $|m| \leq 6$ satisfont à la condition $b_o > \sigma$; exigence nécessaire pour valider le modèle de la trajectoire rectiligne défini précédemment (cf : § 2). Pour ces raies, l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de γ est très satisfaisant. Pour les autres raies ($|m| \geq 7$) la détermination théorique effectuée est sujette à caution puisque le "cut-off" d'Anderson

n'a alors aucune signification physique. En effet, comme le montre la table 18, on constate un désaccord entre les valeurs calculées et observées à partir de la valeur de $|m| = 7$; ce désaccord augmentant avec $|m|$.

La figure 8 représente les différentes contributions à la fonction d'interruption $S_2(b_o) \equiv 1$. Cette figure montre que la principale contribution est, pour toutes les raies étudiées, celle d'origine électrostatique (contribution au moins supérieure à 50 %). Une analyse plus fine de cette contribution suggère que c'est le potentiel $V_{\theta_1\Omega_2}$ (quadripôle-octopôle) qui joue le rôle prédominant [8], à l'exception des deux premières raies où le potentiel $V_{\mu_1\Omega_2}$ (dipôle-octopôle) a une influence comparable à celle de $V_{\theta_1\Omega_2}$. Ce fait peut s'expliquer par la condition de résonance des transitions induites par collision (cf : § 3) qui empêche l'influence de $V_{\mu_1\Omega_2}$ pour $|m| \geq 3$ tandis que les transitions $\Delta_{ji} = 0$ induites par $V_{\theta_1\Omega_2}$ sont permises quelle que soit la valeur de $|m|$. Notons aussi que la contribution à $S_2(b_o)$ d'origine dispersive est loin d'être négligeable comme le montre la figure 8 ; contribution qui provient essentiellement des potentiels $V_{\alpha_1\alpha_2\gamma_1}$ et $V_{\alpha_1 A_2\gamma_1}$ pour lesquelles les transitions $\Delta_{ji} = 0$ sont également permises. Signalons enfin que l'influence de la partie isotrope du potentiel sur la fonction d'interruption $S_2(b_o)$ n'excède pas 15 %, ce qui permet d'en conclure que la contribution vibrationnelle à l'élargissement des raies spectrales étudiées est négligeable ($\leq$ 2 %).

b) ETUDE DE $HCl-SiF_4$ (bandes $1 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 0$)

Les constantes moléculaires de la molécule tétraédrique SiF_4 sont moins bien connues que celles de CF_4. Le second coefficient du viriel de pression nous a permis toutefois d'évaluer les valeurs des paramètres (ε,σ) de Lennard-Jones et de l'hyperpolarisabilité A (cf : chapitre 3). Par contre, ne disposant d'aucun résultat expérimental concernant les moments spectraux

ou le M.S.T., les moments multipolaires (octopôle et hexadécapôle) du tétrafluorure de silicium sont inconnus. L'élargissement des raies spectrales de vibration-rotation va nous permettre d'évaluer un ordre de grandeur de la valeur "effective" du moment octopolaire de SiF_4 (c'est-à-dire en négligeant l'influence des moments multipolaires supérieurs à l'octopôle). Pour celà, nous avons comparé les demi-largeurs à mi-hauteur observées et calculées en faisant varier dans notre détermination la valeur ("effective") de Ω_{SiF_4} entre les limites $0 \leq |\Omega| \leq 20.10^{-34}$ esu.cm^3. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la table 19. On peut constater que pour $|\Omega_{SiF_4}| = (10\pm1)$ 10^{-34} esu.cm^3 la procédure de "cut-off" adoptée ne pose aucun problème pour l'ensemble des raies observées contrairement au cas précédent HCl-CF_4 et que l'accord entre les valeurs observées et calculées est très satisfaisant aussi bien pour la bande fondamentale que pour la première harmonique. Les figures 9 et 10 représentent les différentes contributions à la fonction d'interruption $S_2(b_o) \equiv 1$ pour les deux bandes étudiées. Pour la bande vibrationnelle $v = 0 \rightarrow v = 1$, l'influence des différentes contributions à $S_2(b_o)$ est la même que dans le cas HCl-CF_4. Comme $|\Omega_{SiF_4}| > |\Omega_{CF_4}|$ on constate une importance plus grande des effets électrostatiques pour HCl-SiF_4 que pour HCl-CF_4. Malgré tout, les conclusions que nous avons déduites de l'étude précédente restent valables. Pour la bande vibrationnelle $v = 2 \rightarrow v = 0$, l'influence des contributions isotropes à la fonction d'interruption $S_2(b_o)$ croît avec $|m|$; ce qui explique la différence qui apparaît aux valeurs de $|m|$ élevées, entre les valeurs calculées de la bande 1-0 comparées à celles de la bande 2-0. Ceci doit être, bien entendu, relié à l'effet vibrationnel dû à l'anharmonicité mécanique de la molécule active.

L'étude des élargissements des raies de vibration-rotation lorsque le perturbateur est une molécule tétraédrique de grand moment d'inertie permet de montrer que les effets multipolaires sont relativement importants (principalement par l'intermédiaire du potentiel $V_{\theta_1\Omega_2}$). Cette étude montre de plus que dans le cas de $HCl-SiF_4$ il apparait un effet d'élargissement vibrationnel non négligeable pour les raies de transitions entre niveaux rotationnels élevés conformément à l'observation expérimentale. Les calculs montrent que pour $HCl-CF_4$ un tel effet ne doit pas être observé. Ces résultats permettent de considérer les molécules tétraédriques comme une classe de perturbateurs ayant des propriétés intermédiaires entre celles des atomes (effets vibrationnels importants) et celles des molécules diatomiques (absence d'effets vibrationnels).

o o
o

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons principalement cherché à discuter l'importance des forces intermoléculaires dans des phénomènes physiques mettant en jeu des molécules tétraédriques ou octaédriques.

Tout d'abord, nous avons exprimé le potentiel intermoléculaire à grande distance R (c'est-à-dire, en supposant qu'il n'y a pas recouvrement des nuages électroniques du couple moléculaire considéré) en tenant compte de la symétrie exacte des deux partenaires du couple. Ce potentiel a été déterminé jusqu'aux termes en R^{-8} inclus. L'étude de l'absorption induite par collision, et plus particulièrement celle des moments spectraux γ_1 (ordre zéro) et α_1 (ordre un) nous a permis de montrer que l'influence, sur ces grandeurs, des forces de dispersion (en R^{-7} (R^{-8}) pour les molécules tétraédriques (octaédriques)) est faible en regard de celle des forces électrostatiques. En conséquence, *les moments spectraux γ_1 et α_1 semblent être un moyen relativement fiable pour la détermination des moments multipolaires des molécules tétraédriques ou octaédriques*. Les moments octopolaires de CH_4 et CF_4, hexadécapolaires de CH_4, CF_4 et SF_6 ont ainsi été déterminés. Par contre, la contribution due au potentiel anisotrope de dispersion rend compte à elle-seule du couple carré moyen $\langle\tau^2\rangle$ (relié aux moments d'ordre deux et quatre) s'opposant à la rotation moléculaire. Malheureusement, par suite de la précision limitée des résultats expérimentaux, cette dernière étude ne peut nous renseigner que sur l'ordre de grandeur de la constante caractéristique du potentiel anisotrope de dispersion. D'autre part, il a été possible de montrer qu'en dehors des forces isotropes, le second coefficient du viriel de pression B(T) ne dépend que de ces forces anisotropes de dispersion. *Le second coefficient du viriel de pression apparait donc comme un moyen très sûr pour estimer la constante caractéristique du potentiel anisotrope de dispersion,* et non les moments multipolaires comme l'ont supposé certains auteurs. Lorsque les valeurs expérimentales de B(T) sont suffisamment nombreuses, il est également possible de déterminer le couple de constantes (ε,σ) de Lennard-Jones. L'hyperpolarisabilité A (provenant du terme anisotrope de dispersion en R^{-7}) de CH_4, CF_4, CCl_4, SiF_4, la constante de dispersion K (provenant du terme anisotrope de dispersion en R^{-8}) de SF_6 ont été déterminées. On a pu rendre compte également avec un très bon accord des valeurs expérimentales du second coefficient du viriel diélectrique. Enfin l'étude des élargissements des raies de vibration-rotation d'un gaz composé de molécules diatomiques (ici HCl) spectroscopiquement

actives et de molécules tétraédriques de grand moment d'inertie (CF_4, SiF_4), considérées comme perturbatrices, a montré que les effets multipolaires (principalement par l'intermédiaire du potentiel quadrupole permanent - octopole permanent) sont relativement importants. L'étude de l'influence de la symétrie de la molécule perturbatrice sur l'effet d'élargissement vibrationnel nous a permis de montrer que les molécules tétraédriques ont un comportement perturbatif intermédiaire entre celui des atomes et celui des molécules diatomiques.

Le présent travail peut être résumé par le tableau suivant (voir pages A à F).

RESUME DES RESULTATS CONTENUS DANS LE PRESENT TRAVAIL

Discussion et détermination de l'énergie potentielle intermoléculaire par un développement en R^{-n} ($n \leq 8$) pour les couples moléculaires suivants :

molécule tétraédrique { atome, molécule linéaire, molécule tétraédrique }

et

molécule octaédrique { atome, molécule linéaire, molécule tétraédrique, molécule octaédrique }

à l'aide des effets suivants :

moments spectraux	→	page B
couple carré moyen	→	page C
second coefficient du viriel de pression	→	page D
second coefficient du viriel diélectrique	→	page E
sections différentielles efficaces	→	page F

MOMENTS SPECTRAUX γ_1 (ORDRE 0) ET α_1 (ORDRE 1)

Les effets multipolaires sont primordiaux

Détermination des moments multipolaires de CH_4, CF_4, SF_6

$|\Omega_{CH_4}| = (2{,}30 \pm 0{,}05)\ 10^{-34}$ esu.cm^3

$|\Omega_{CF_4}| = (2{,}73 \pm 0{,}07)\ 10^{-34}$ esu.cm^3

$|\Phi_{CH_4}| = (4{,}55 \pm 0{,}55)\ 10^{-42}$ esu.cm^4

$|\Phi_{CF_4}| = (13{,}6 \pm 1{,}6)\ 10^{-42}$ esu.cm^4

$|\Phi_{SF_6}| = (12{,}0 \pm 2{,}5)\ 10^{-42}$ esu.cm^4

COUPLE CARRE MOYEN $\langle z^2 \rangle$

(relié aux moments spectraux d'ordre 2 et 4)

Les effets de dispersion sont primordiaux

1/ Evaluation de l'ordre de grandeur (ordre de grandeur par suite de l'incertitude des résultats expérimentaux) de l'hyperpolarisabilité A provenant du potentiel anisotrope de dispersion en R^{-7} pour CH_4 à partir de l'étude de CH_4 - CH_4, CH_4 - Argon, CH_4 - Hélium -

$$A \sim 2 10^{-32} \text{ cm}^4$$

2/ Estimation du couple carré moyen pour SF_6-SF_6, SF_6-Ar

SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL DE PRESSION B(T)

En dehors de l'énergie potentielle isotrope, les effets de dispersion sont primordiaux

1/ Détermination des constantes de Lennard-Jones et de l'hyperpolarisabilité A de CH_4, CF_4, CCl_4, SiF_4 et de la constante K de dispersion de SF_6
(A et K provenant respectivement du potentiel anisotrope de dispersion en R^{-7} et R^{-8})

CH_4 { $\frac{\varepsilon}{k}$ = 137°K σ = 3,882 Å
A = (2,35 ± 0,05) 10^{-32} cm^4

CF_4 { $\frac{\varepsilon}{k}$ = 134°K σ = 4,662 Å
A = (7,5 ± 0,5) 10^{-32} cm^4

CCl_4 { $\frac{\varepsilon}{k}$ = 327°K σ = 5,881 Å
A = (38 ± 5) 10^{-32} cm^4

SiF_4 { $\frac{\varepsilon}{k}$ = 147°K σ = 4,96 Å
A = (7 ± 1) 10^{-32} cm^4

SF_6 { $\frac{\varepsilon}{k}$ = 155°K σ = 5,56 Å
K = (1,67 ± 0,08) 10^{-37} cm^5

2/ Etude des mélanges CH_4 - SF_6 et SF_6 - Argon

Accord entre les valeurs calculées et expérimentales

SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL DIELECTRIQUE $\mathcal{B}(T)$

Ayant déterminé les moments octopolaires de CH_4, CF_4, hexadécapolaire de CH_4, CF_4, SF_6 (à partir des moments spectraux), les constantes de Lennard - Jones et la constante de dispersion (A ou K) caractéristique du potentiel anisotrope de dispersion de CH_4, CF_4, SF_6 (à partir du second coefficient du viriel de pression), on a procédé à une comparaison entre les valeurs expérimentales de $\mathcal{B}(T)$ et nos valeurs calculées sans introduire de paramètres supplémentaires

Accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et nos valeurs calculées

1/ Influence des forces de dispersion peu importantes pour CH_4 et CF_4

2/ Rôle efficace des forces de dispersion pour SF_6

DETERMINATION DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES DE CHOC DANS LE CAS D'UN GAZ COMPOSE DE MOLECULES ACTIVES DIATOMIQUES ET DE MOLECULES PERTURBATRICES TETRAEDRIQUES DE GRAND MOMENT D'INERTIE (CF_4, SiF_4)

Détermination des largeurs des raies de vibration-rotation de HCl-CF_4, HCl-SiF_4

1/ Les effets multipolaires sont primordiaux

Evaluation du moment octopolaire de SiF_4

$$|\Omega| = (10 \pm 1)\ 10^{-34}\ \text{esu.cm}^3$$

2/ Etude de l'élargissement vibrationnel.

l'influence de la symétrie de la molécule perturbatrice sur l'effet vibrationnel décroit en passant d'un perturbateur atomique à un perturbateur tétraédrique, puis à un perturbateur diatomique.

APPENDICES

APPENDICE 1

FONCTIONS K, L, ..., R, S, K_1, P_1, ..., $H(1,2)$

$$K = (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})$$

$$L = (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})$$

$$M = (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})$$

$$N = (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})$$

$$P = (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})^4+(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})^4+(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})^4$$

$$Q = (\vec{R}_o.\vec{e}_2)(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})^2+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})-2(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})^3$$
$$+ (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})^2+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})^2$$

$$R = (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})$$
$$+ (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})$$

$$S = (\vec{e}_2.\vec{e}_{1x})^3(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1y})^3(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})+(\vec{e}_2.\vec{e}_{1z})^3(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})$$

$$B = (\vec{e}_{1x}.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2z})$$
$$+ (\vec{e}_{1y}.\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2z})$$
$$+ (\vec{e}_{1z}.\vec{e}_{2z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2y})$$
$$+ (\vec{e}_{1x}.\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2z})$$
$$+ (\vec{e}_{1x}.\vec{e}_{2z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2y})$$
$$+ (\vec{e}_{1y}.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2z})$$
$$+ (\vec{e}_{1y}.\vec{e}_{2z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{2y})$$

$$+ (\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})$$

$$+ (\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})$$

$$C = \{(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})$$

$$+ \{(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})\}(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})$$

$$D = (\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})$$

$$+ (\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})$$

$$+ (\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})$$

$$
\begin{aligned}
F(1,2) = {} & 3(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})^2 \\
& +\{[(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})+(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z}) \\
& \quad +(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})^2 \\
& + [(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})+(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z}) \\
& \quad +(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})^2(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})\} \\
& -\{[(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})+(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z}) \\
& \quad +(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})]\,[2(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})^3-(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})]\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
G(1,2) = {} & \{[(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z}) \\
& + [(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y}) \\
& + [(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x})\}\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y}) \\
& +\{[(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y}) \\
& + [(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x}) \\
& + [(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})+(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z})\}\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2y})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z}) \\
& +\{[(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1x}) \\
& + [(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1y}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1z}) \\
& + [(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2x})+(\vec{e}_{1z}\cdot\vec{e}_{2z})(\vec{e}_{1x}\cdot\vec{e}_{2x})]\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{1y})\}\,(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2x})(\vec{R}_o\cdot\vec{e}_{2z})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
H(1,2) = \{ & (\vec{e}_{1x}.\vec{e}_{2x})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z}) + (\vec{e}_{1y}.\vec{e}_{2x})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z}) \\
& + (\vec{e}_{1z}.\vec{e}_{2x})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y}) \} (\vec{R}_o.\vec{e}_{2x}) \\
+ \{ & (\vec{e}_{1x}.\vec{e}_{2y})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z}) + (\vec{e}_{1y}.\vec{e}_{2y})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z}) \\
& + (\vec{e}_{1z}.\vec{e}_{2y})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y}) \} (\vec{R}_o.\vec{e}_{2y}) \\
+ \{ & (\vec{e}_{1x}.\vec{e}_{2z})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1y})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z}) + (\vec{e}_{1y}.\vec{e}_{2z})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1z}) \\
& + (\vec{e}_{1z}.\vec{e}_{2z})^3 (\vec{R}_o.\vec{e}_{1x})(\vec{R}_o.\vec{e}_{1y}) \} (\vec{R}_o.\vec{e}_{2z})
\end{aligned}
$$

Les fonctions K_2, P_2 sont obtenues à partir des expressions de K, P en remplaçant les indices 1 par 2. De même les fonctions $F(2,1)$, $G(2,1)$, $H(2,1)$ s'obtiennent par permutation des indices 1 et 2 à partir des expressions de $F(1,2)$, $G(1,2)$, $H(1,2)$.

APPENDICE 2 - Expressions des harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ [(8),(12)]

m \ ℓ	0	1	2	3	4
0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{4\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3)$
± 1		$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{2\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{3}{8}\sqrt{\frac{10}{2\pi}}(7\cos^3\theta-3\cos\theta)\sin\theta e^{\pm i\varphi}$
± 2			$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2\pi}}\sin^2\theta(7\cos^2\theta-1)e^{\pm 2i\varphi}$
± 3				$\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{2\pi}}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$	$\mp\frac{3}{8}\sqrt{\frac{70}{2\pi}}\sin^3\theta\cos\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$
± 4					$\frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4\theta\, e^{\pm 4i\varphi}$

Expressions des matrices de rotation $D^{k}_{\lambda,\mu}(\alpha\beta\gamma)$

Les angles d'Euler α, β, γ étant ceux définis par la figure 4, il est possible d'écrire [10]

$$D^{k}_{\lambda\mu}(\alpha\beta\gamma) = e^{-i\lambda\alpha}\, d^{k}_{\lambda\mu}(\beta)\, e^{-i\mu\gamma}$$

avec

$$d^{k}_{\lambda\mu}(\beta) = \left[(k+\lambda)!(k-\lambda)!(k+\mu)!(k-\mu)!\right]^{1/2} \sum_{j} (-)^{j}$$

$$\left[(k-\lambda-j)!(k+\mu-j)!(j+\lambda-\mu)!j!\right]^{-1} \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2k+\mu-\lambda-2j}$$

$$\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{\lambda-\mu+2j}$$

où la sommation porte sur toutes les valeurs entières de j pour lesquelles les factorielles sont définies.

La principale propriété des matrices de rotation est

$$D^{k*}_{\lambda\mu}(\alpha\beta\gamma) = (-)^{\lambda-\mu}\, D^{k}_{-\lambda,-\mu}(\alpha\beta\gamma)$$

Donnons leurs expressions jusqu'à l'ordre 4 compris

$$\underline{D^{o}_{\lambda,\mu}}$$

$$D^{o}_{o,o} = 1$$

$$D^{1}_{\lambda,\mu}$$

μ \ λ	± 1	0
± 1	$\frac{1+\cos\beta}{2} e^{\mp i(\alpha+\gamma)}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta\, e^{\mp i\gamma}$
0	$\mp \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta\, e^{\mp i\alpha}$	$\cos\beta$
∓ 1	$\frac{1-\cos\beta}{2} e^{\mp i(\alpha-\gamma)}$	

$D^{2}_{\lambda,\mu}$

μ \ λ	± 2	± 1	0	∓ 1
± 2	$\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha+2\gamma)}$	$\pm\sin\beta\ \frac{1+\cos\beta}{2}\ e^{\mp i(\alpha+2\gamma)}$	$\frac{\sqrt{6}}{4}\sin^2\beta e^{\mp 2i\gamma}$	$\pm\sin\beta\ \frac{1-\cos\beta}{2}\ e^{\pm i(\alpha-2\gamma)}$
± 1	$\mp\sin\beta\frac{1+\cos\beta}{2}\ e^{\mp i(2\alpha+\gamma)}$	$\frac{1}{2}(2\cos^2\beta+\cos\beta-1)e^{\mp i(\alpha+\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\beta\cos\beta e^{\mp i\gamma}$	
0	$\frac{\sqrt{6}}{4}\sin^2\beta\ e^{\mp 2i\alpha}$	$\mp\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\beta\cos\beta e^{\mp i\alpha}$	$\frac{1}{2}\ (3\cos^2\beta-1)$	
∓ 1	$\mp\sin\beta\frac{1-\cos\beta}{2}\ e^{\mp i(2\alpha-\gamma)}$	$\frac{1}{2}(1+\cos\beta-2\cos^2\beta)e^{\mp i(\alpha-\gamma)}$		
∓ 2	$\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha-2\gamma)}$			

$$D^{3}_{\lambda,\mu}$$

μ \ λ	± 3	± 2	± 1	0	∓ 1	∓ 2
± 3	$\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^3 e^{\mp i(3\alpha+3\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\beta\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha+3\gamma)}$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\beta\,\frac{1+\cos\beta}{2}\,e^{\mp i(\alpha+3\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{5}}{4}\sin^3\beta\,e^{\mp 3i\gamma}$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\beta\,\frac{1-\cos\beta}{2}\,e^{\mp i(\alpha-3\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\beta\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha-3\gamma)}$
± 2	$-\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\beta\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha+2\gamma)}$	$(3\cos\beta-2)\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha+2\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{10}}{8}\sin\beta(1+\cos\beta)(1-3\cos\beta)e^{\mp i(2\alpha+\gamma)}$	$\frac{\sqrt{30}}{4}\sin^2\beta\cos\beta\,e^{\mp 2i\gamma}$	$\mp\frac{\sqrt{10}}{8}\sin\beta\,(1-\cos\beta)\,(1+3\cos\beta)e^{\mp i(\alpha-2\gamma)}$	
± 1	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\beta\,\frac{1+\cos\beta}{2}\,e^{\mp i(2\alpha+\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{10}}{8}\sin\beta(1+\cos\beta)(1-3\cos\beta)e^{\mp i(2\alpha+\gamma)}$	$\frac{1}{8}(15\cos^3\beta+5\cos^2\beta-11\cos\beta-1)e^{\mp i(\alpha+\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{3}}{4}(1-4\cos\beta+7\cos^2\beta)\sin\beta e^{\mp i\gamma}$		
0	$\mp\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^3\beta\,e^{\mp i2\alpha}$	$\frac{\sqrt{30}}{4}\sin^2\beta\cos\beta\,e^{\mp i2\alpha}$	$\mp\frac{\sqrt{3}}{4}(1-4\cos\beta)+7\cos^2\beta)\sin\beta e^{\mp i\alpha}$	$\frac{1}{2}(5\cos^3\beta-3\cos\beta)$		
∓ 1	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\beta\,\frac{1-\cos\beta}{2}\,e^{\mp i(2\alpha-\gamma)}$	$-\frac{\sqrt{10}}{8}\sin\beta(1-\cos\beta)(1+3\cos\beta)e^{\mp i(2\alpha-\gamma)}$	$-\frac{1}{8}(15\cos^3\beta-5\cos^2\beta-11\cos\beta+1)e^{\mp i(\alpha-\gamma)}$			
∓ 2	$-\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\beta\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha-2\gamma)}$	$(2+3\cos\beta)\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha-2\gamma)}$				
∓ 3	$\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^3 e^{\mp i(3\alpha-3\gamma)}$					

$\mathfrak{d}^{4}_{\lambda,\mu}$

μ \ λ	± 4	± 3	± 2	± 1
± 4	$\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^4 e^{\mp i(4\alpha+4\gamma)}$	$\pm\sqrt{2}\sin\delta\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^3 e^{\mp i(3\alpha+4\gamma)}$	$\frac{\sqrt{7}}{2}\sin^2\delta\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^2 e^{\mp i(2\alpha+4\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{14}}{4}\sin^3\delta\frac{1+\cos\delta}{2} e^{\mp i(\alpha+4\gamma)}$
± 3	$\mp\sqrt{2}\sin\delta\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^3 e^{\mp i(4\alpha+3\gamma)}$	$(4\cos\delta-3)\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^3 e^{\mp i(3\alpha+3\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{14}}{2}\sin\delta\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^2(1-2\cos\delta)e^{\mp i(2\alpha+3\gamma)}$	$\frac{\sqrt{7}}{8}\sin^2\delta(1+\cos\delta)(4\cos\delta-1)e^{\mp i(\alpha+3\gamma)}$
± 2	$\frac{\sqrt{7}}{2}\sin^2\delta\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^2 e^{\mp i(4\alpha+2\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{14}}{2}\sin\delta\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^2(1-2\cos\delta)e^{\mp i(3\alpha+2\gamma)}$	$\left(\frac{1+\cos\delta}{2}\right)^2(1-7\cos\delta+7\cos^2\delta)e^{\mp i(2\alpha+2\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{2}}{8}\sin\delta(1+\cos\delta)$ $\times(1+7\cos\delta-14\cos^2\delta)e^{\mp i(\alpha+2\gamma)}$
± 1	$\mp\frac{\sqrt{14}}{4}\sin^3\delta\frac{1+\cos\delta}{2} e^{\mp i(4\alpha+\gamma)}$	$\frac{\sqrt{7}}{8}\sin^2\delta(1+\cos\delta)(4\cos\delta-1)e^{\mp i(3\alpha+\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{2}}{8}\sin\delta(1+\cos\delta)$ $\times(1+7\cos\delta-14\cos^2\delta)e^{\mp i(2\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\delta}{16}(41\cos^3\delta-27\cos^2\delta+3\cos\delta-9)$ $e^{\mp i(\alpha+\gamma)}$
0	$\frac{\sqrt{70}}{16}\sin^4\delta\, e^{\mp 4i\alpha}$	$\mp\frac{\sqrt{35}}{4}\sin^3\delta\cos\delta\, e^{\mp 3i\alpha}$	$\frac{\sqrt{10}}{8}\sin^2\delta\,(7\cos^2\delta-1)e^{\mp 2i\alpha}$	$\pm\frac{\sqrt{5}}{4}\sin\delta\,(3\cos\delta-7\cos^3\delta)e^{\mp i\alpha}$
∓ 1	$\mp\frac{\sqrt{14}}{4}\sin^3\delta\frac{1-\cos\delta}{2} e^{\mp i(4\alpha-\gamma)}$	$\frac{\sqrt{7}}{8}\sin^2\delta(1-\cos\delta)(1+4\cos\delta)e^{\mp i(3\alpha-\gamma)}$	$\pm\frac{\sqrt{2}}{8}\sin\delta(1-\cos\delta)$ $\times(1-7\cos\delta-14\cos^2\delta)e^{\mp i(2\alpha-\gamma)}$	$\frac{1-\cos\delta}{16}(41\cos^3\delta+27\cos^2\delta$ $+3\cos\delta+9)e^{\mp i(\alpha-\gamma)}$
∓ 2	$\frac{\sqrt{7}}{2}\sin^2\delta\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^2 e^{\mp i(4\alpha-2\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{14}}{2}\sin\delta\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^2(1+2\cos\delta)e^{\mp i(3\alpha-2\gamma)}$	$\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^2(1+7\cos\delta+7\cos^2\delta)e^{\mp i(2\alpha-2\gamma)}$	
∓ 3	$\mp\sqrt{2}\sin\delta\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^3 e^{\mp i(4\alpha-3\gamma)}$	$\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^3(3+4\cos\delta)e^{\mp i(3\alpha-3\gamma)}$		
∓ 4	$\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^4 e^{\mp i(4\alpha-4\gamma)}$			

$\mathfrak{d}^{4}_{\lambda,\mu}$ (suite)

μ \ λ	0	∓ 1	∓ 2	∓ 3
± 4	$\frac{\sqrt{70}}{16}\sin^4\delta\, e^{\mp 4i\gamma}$	$\pm\frac{\sqrt{14}}{4}\sin^3\delta\frac{1-\cos\delta}{2} e^{\pm i(\alpha-4\gamma)}$	$\frac{\sqrt{7}}{2}\sin^2\delta\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^2 e^{\pm i(2\alpha-4\gamma)}$	$\pm\sqrt{2}\sin\delta\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^3 e^{\pm i(3\alpha-4\gamma)}$
± 3	$\pm\frac{\sqrt{35}}{4}\sin^3\delta\cos\delta\, e^{\mp 3i\gamma}$	$\frac{\sqrt{7}}{8}\sin^2\delta(1-\cos\delta)(1+4\cos\delta)e^{\pm i(\alpha-3\gamma)}$	$\mp\frac{\sqrt{14}}{2}\sin\delta\left(\frac{1-\cos\delta}{2}\right)^2(1+2\cos\delta)e^{\pm i(2\alpha-3\gamma)}$	
± 2	$\frac{\sqrt{10}}{8}\sin^2\delta\,(7\cos^2\delta-1)e^{\mp 2i\gamma}$	$\mp\frac{\sqrt{2}}{8}\sin\delta\,(1-\cos\delta)$ $\times(1-7\cos\delta-14\cos^2\delta)e^{\pm i(\alpha-2\gamma)}$		
± 1	$\mp\frac{\sqrt{5}}{4}\sin\delta\,(3\cos\delta-7\cos^3\delta)e^{\mp i\gamma}$			
0	$\frac{1}{8}(35\cos^4\delta-30\cos^2\delta+3)$			
∓ 1				
∓ 2				
∓ 3				
∓ 4				

APPENDICE 3

CALCUL DES MOYENNES SUR LES ORIENTATIONS INTERVENANT DANS LES CHAPITRES 2, 3 et 4 (8)

$$\langle D^{k_1}_{\lambda_1\mu_1} D^{k_2*}_{\lambda_2\mu_2} \rangle = \frac{1}{2k_1+1} \delta_{k_1k_2} \delta_{\lambda_1\lambda_2} \delta_{\mu_1\mu_2}$$

où δ est le symbole de Kronecker

$$\langle D^{k_1}_{\lambda_1\mu_1} D^{k_2}_{\lambda_2\mu_2} D^{k_3*}_{\lambda_3\mu_3} \rangle = \frac{1}{2k_3+1} \delta_{\lambda_1+\lambda_2,\lambda_3} \delta_{\mu_1+\mu_2,\mu_3} C(k_1k_2k_3;\lambda_1\lambda_2) C(k_1k_2k_3;\mu_1\mu_2)$$

où $C(\ldots,\ldots)$ est un coefficient de Clebsch-Gordan (10,12)

$$\langle Q^*_{k\lambda} Q_{\ell\lambda'} \rangle = \frac{1}{2k+1} \delta_{k\ell} \delta_{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma} |Q_{k\sigma}|^2 = \frac{\delta_{k\ell}}{4\pi} Q_k^2 \delta_{\lambda\lambda'}$$

avec les notations de Gray (33)

$$Q_{3\lambda} = i \sqrt{\frac{21}{10\pi}} \Omega \{D^{3*}_{\lambda 2} - D^{3*}_{\lambda -2}\}$$

$$Q_{4\lambda} = \sqrt{\frac{45}{56\pi}} \Phi \{\sqrt{\frac{14}{5}} D^{4*}_{\lambda 0} + D^{4*}_{\lambda 4} + D^{4*}_{\lambda -4}\}$$

$$\langle Q_{k\lambda}\, \alpha_{\ell s} \rangle = \frac{(-)^s}{5} \sqrt{\frac{2}{3}} C(112\,;\ell -s)\, Q_{20} (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \delta_{k_2}\, \delta_{\ell,\lambda+s}$$

où $\alpha_{\ell s}$ représente les composantes du tenseur de polarisabilité et il est bien évident que dans le cas des molécules tétraédriques ou octaédriques $\alpha_{//} = \alpha_{\perp}$

$$\langle \alpha^*_{k\lambda}\alpha_{k\lambda'}\rangle = \{\alpha^2\delta_{k\lambda} + \frac{2}{15}(\alpha_{//}-\alpha_{\perp})^2\, C(112;k-\lambda)^2\}\,\delta_{\lambda\lambda'}$$

$$\langle Q_{k_1\lambda_1} Q_{k_2\lambda_2} Q^*_{k_3\lambda_3}\rangle = \frac{1}{2k_3+1}\, C(k_1k_2k_3;\lambda_1\lambda_2)\;\delta_{\lambda_1+\lambda_2,\lambda_3}$$

$$+ \sum_{\sigma_1\sigma_2} Q_{k_1\sigma_1} Q_{k_2\sigma_2} Q^*_{k_3,\sigma_1+\sigma_2}\, C(k_1k_2k_3;\sigma_1\sigma_2)$$

$$\langle \alpha^*_{k\lambda} Q_{\ell_1\lambda_1} Q_{\ell_2\lambda_2}\rangle = \frac{\alpha}{4\pi}(-)^{\lambda_1}\, Q^2_{\ell_1}\,\delta_{k\lambda}\delta_{\ell_1\ell_2}\;\delta_{\lambda_1,-\lambda_2} + (-)^{\lambda}\sqrt{\frac{2}{75}}(\alpha_{//}-\alpha_{\perp})\, C(112;k-\lambda)\,\delta_{k,\lambda+\lambda_1+\lambda_2}$$

$$C(\ell_1\ell_2 2;\lambda_1\lambda_2)\sum_{\sigma} Q_{\ell_1\sigma}\, Q_{\ell_2-\sigma}\;\; C(\ell_1\ell_2 2;\sigma-\sigma)$$

$$\langle \alpha^*_{k\lambda}\alpha_{k\lambda'} Q_{\ell_\nu}\rangle = Q_{\ell_o}\Big[\sqrt{\frac{2}{75}}\,\alpha(\alpha_{//}-\alpha_{\perp})\, C(112;\lambda',-\lambda)\,(-)^{\lambda'}(\delta_{k\lambda'}+\delta_{k\lambda})\,\delta_{\ell_2} + \frac{2}{15}(\alpha_{//}-\alpha_{\perp})^2(-)^{\nu}$$

$$C(2\ell 2;00)\, C(112;k-\lambda)\, C(112;k-\lambda')\, C(2\ell 2;k-\lambda,\nu)\Big]\;\delta_{\nu,\lambda-\lambda'}$$

$$\sum_k \langle \alpha^*_{k\lambda}\alpha_{k\lambda'}, Q_{\ell\nu}\rangle = (-)^{\lambda'}\sqrt{\frac{8}{75}}\, Q_{\ell_o}\Big[\alpha(\alpha_{//}-\alpha_{\perp}) + \frac{1}{6}(\alpha_{//}-\alpha_{\perp})^2\Big]\, C(112;\lambda'-\lambda)\;\delta_{\nu,\lambda-\lambda'}\delta_{\ell_2}$$

Toutes ces moyennes, et seulement celles-ci interviennent dans la détermination de α_1, γ_1, du M.S.T., des seconds coefficients du viriel de pression et diélectrique.

APPENDICE 4

COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN ET DE RACAH

Les coefficients de Clebsch-Gordan ont les propriétés suivantes (10,99)

$$(jnKm|j'K') = (-)^{j+n-j'} (jn-K-m|j'-K')$$

$$= (-)^{n+m} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (j'n-K'm|j-K)$$

$$= (-)^{j+n-j'} (njmK|j'K')$$

$$= (-)^{j-K} \sqrt{\frac{2j'+1}{2n+1}} (jj'K-K'|n-m)$$

$$\sum_{K,K'} (jnKm|j'K')(jn'Km|j'K') = \frac{2j'+1}{2n+1} \delta_{nn'}$$

$$\sum_{K,m} (jnKm|j'K')(jnKm|j"K') = \delta_{j'j"}$$

$$\sum_{m,K'} (jnKm|j'K')(j"nKm|j'K') = \frac{2j'+1}{2j+1} \delta_{j'j"}$$

$$\sum_{j'} (jnKm|j'K')(jnK"m'|j'K') = \delta_{KK"} \delta_{mm'}$$

à partir de la relation

$$(jnKm|j'K') = \left[(2j'+1) \frac{(j-j'+n)!(j'-j+n)!(j'+j-n)!}{(j+j'+n+1)!} (j+K)!\right.$$

$$\left.x(j-K)!(n+m)!(n-m)!(j'+K')!(j'-K')!\right]^{1/2} \sum_t (-)^t$$

$$\left[t!(j'+K-n+t)!(j'-j+t-m)!(j'-j+n-t)!(j-t-K)!(n-t+m)!\right]^{-1}$$

(avec K'=K+m et $j-n \leq j' \leq j+n$ et où $\sum_t$ indique une sommation sur toutes les valeurs entières de t pour lesquelles les factorielles ont un sens, c'est-à-dire pour lesquelles les arguments des factorielles sont positifs ou nuls); on peut déduire les coefficients de Clebsh-Gordan nécessaires à notre étude et dont la liste suit.

Les coefficients de Racah ont les propriétés suivantes (10,99).

$$W(abcd;ef) = W(badc;ef) = W(cdab;ef) = W(acbd;ef)$$

$$W(abcd;ef) = (-)^{e+f-a-d} W(ebcf;ad) = (-)^{e+f-b-c} W(aefd;bc)$$

$$W(abcd;of) = \frac{(-)^{f-b-d}\,\delta_{ab}\,\delta_{cd}}{\left[(2b+1)(2d+1)\right]^{1/2}}$$

A partir de l'expression

$$W(abcd;ef) = \Delta(abe)\Delta(cde)\Delta(acf)\Delta(bdf) \sum_t (-)^{a+b+c+d+t} (t+1)!$$
$$\left[(t-a-b-e)!(t-c-d-e)!(t-a-c-f)!(t-b-d-f)!(a+b+c+d-t)!\right.$$
$$\left.(a+d+e+f-t)!(b+c+e+f-t)!\right]^{-1}$$

(avec

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}\right]^{1/2}$$

et où $\sum_t$ a la même signification que dans le cas des coefficients de Clebsch-Gordan) on peut déterminer les coefficients de Racah $W(j_i j_f j_i j_f; 1 k_1)$ nécessaires à notre étude.

Expressions des coefficients de Clebsch-Gordan dans le cas d'une molécules tétraédrique (groupe de symétrie T_d)

Connaissant $(jnKm|j'K')$, on en déduit aisément $(jnK-m|j'K')$ d'après la définition même des coefficients de Clebsch-Gordan. En effet, il suffit de remplacer dans la première expression K en -K et de multiplier l'expression obtenue par $(-)^{j+j'+n}$ (8)

j'	$C_{j'}^{(3,2)} = (j3K2\|j'K')^2$
j-3	$\frac{3}{4}\ \frac{(j+K)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)j-K-4)}{(j-2)(2j-3)(j-1)(2j-1)j(2j+1)}$
j-2	$\frac{1}{4}\ (2j+3K+2)^2\ \frac{(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)}{(j-2)(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)}$
j-1	$\frac{5}{4}\ (j+3K+3)^2\ \frac{(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j+K+1)}{(2j-3)(j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)}$
j	$\frac{15}{2}\ (K+1)^2\ \frac{(j-K)(j-K-1)(j+K+1)(j+K+2)}{(j-1)(2j-1)j(j+1)(2j+3)(j+2)}$
j+1	$\frac{5}{4}\ (j-3K-2)^2\ \frac{(j-K)(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)}{(2j-1)j(2j+1)(j+1)(j+2)(2j+5)}$
j+2	$\frac{1}{4}\ (2j-3K)^2\ \frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)}{j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(j+3)}$
j+3	$\frac{3}{4}\ \frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)(j+K+5)(j-K+1)}{(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)(j+3)}$

j'	$C^{(4,0)}_{j'} = (j4K0\|j'K)^2$
$j-4$	$\frac{35}{8}\ \frac{(j+K-1)(j+K-2)(j+K-3)(j+K)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)}{(j-3)(2j-5)(j-2)(2j-3)(j-1)(2j-1)j(2j+1)}$
$j-3$	$\frac{35}{2}K^2\ \frac{(j+K-2)(j+K-1)(j+K)(j-K-2)(j-K-1)(j-K)}{(j-3)(j-2)(2j-3)(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)}$
$j-2$	$\frac{5}{2}(-j^2+j+7K^2+2)^2\ \frac{(j+K-1)(j+K)(j-K-1)(j-K)}{(2j-5)(j-2)(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)}$
$j-1$	$\frac{5}{2}K^2(3j^2-7K^2-5)^2\ \frac{(j+K)(j-K)}{(j-2)(2j-3)(j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)}$
j	$\frac{1}{4}\ \frac{\left[3j(j-1)(j+1)(j+2)+5K^2(7K^2+5-6j(1+j))\right]^2}{(2j-3)(j-1)(2j-1)j(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)}$
$j+1$	$\frac{5}{2}\ K^2(3j^2+6j-7K^2-2)^2\ \frac{(j+K+1)(j-K-1)}{(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)(j+2)(2j+5)(j+3)}$
$j+2$	$\frac{5}{2}\ (j^2+3j-7K^2)^2\ \frac{(j+K+1)(j+K+2)(j-K+1)(j-K+2)}{(2j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(j+3)(2j+7)}$
$j+3$	$\frac{35}{2}\ K^2\ \frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j-K+1)(j-K+2)(j-K+3)}{j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)(j+3)(j+4)}$
$j+4$	$\frac{35}{8}\ \frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)j+K+4)(j-K+1)(j-K+2)(j-K+3)(j-K+4)}{(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)(j+3)(2j+7)(j+4)}$

Remarque : Si nous faisons K=0 dans ces relations, on retrouve le coefficient $C^{(4,0)}_{j'}$ de la molécule diatomique.

j'	$C_{j'}^{(4,4)} = (j4K4\|j'K')^2$
$j-4$	$\frac{1}{16}\,\frac{(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)(j-K-4)(j-K-5)(j-K-6)(j-K-7)}{(j-3)(2j-5)(j-2)(2j-3)(j-1)(2j-1)j(2j+1)}$
$j-3$	$\frac{1}{4}\,\frac{(j+K+1)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)(j-K-4)(j-K-5)(j-K-6)}{(j-3)(j-2)(2j-3)(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)}$
$j-2$	$\frac{7}{4}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)(j-K-4)(j-K-5)}{(2j-5)(j-2)(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)}$
$j-1$	$\frac{7}{4}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)(j-K-4)}{(j-2)(2j-3)(j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)}$
j	$\frac{35}{8}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)(j-K-3)}{(2j-3)(j-1)(2j-1)j(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)}$
$j+1$	$\frac{7}{4}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)(J+K+5)(j-K)(j-K-1)(j-K-2)}{(j-1)(2j-1)j(2j+1)(j+1)(j+2)(2j+5)(j+3)}$
$j+2$	$\frac{7}{4}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)(j+K+5)(j+K+6)(j-K)(j-K-1)}{(2j-1)j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(j+3)(2j+7)}$
$j+3$	$\frac{1}{4}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)(j+K+5)(j+K+6)(j+K+7)(j-K)}{j(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)(j+3)(j+4)}$
$j+4$	$\frac{1}{16}\,\frac{(j+K+1)(j+K+2)(j+K+3)(j+K+4)(j+K+5)(j+K+6)j+K+7)(j+K+8)}{(2j+1)(j+1)(2j+3)(j+2)(2j+5)(j+3)(2j+7)(j+4)}$

Expressions des coefficients de Racah $W(j_i j_f j_i j_f ; 1 k_1)$

j_i	$W(j_i j_f j_i j_f ; 1 k_1)$
j_f+1	$\dfrac{(-)^{k_1}}{(2j_f+3)(2j_f+2)(2j_f+1)} \left[(2j_f+1+k_1)(2j_f+2+k_1)(2j_f+2-k_1)(2j_f+1-k_1) \right]^{1/2}$
j_f	$(-)^{k_1+1} \quad \dfrac{2j_f(j_f+1)-k_1(k_1+1)}{2j_f(j_f+1)(2j_f+1)}$
j_f-1	$\dfrac{(-)^{k_1}}{(2j_f+1)2j_f(2j_f-1)} \left[(2j_f+1+k_1)(2j_f+k_1)(2j_f-k_1)(2j_f-1-k_1) \right]^{1/2}$

DEMONSTRATION DE

$$\langle \Phi_{JKM} | D^k_{\lambda,\mu} | \Phi_{J'K'M'} \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} (JkK\mu | J'K')(JkM\lambda | J'M')$$

D'après la définition de la fonction rotationnelle (cf. p.) et la principale propriété des matrices de rotation (cf. Appendice 2), il vient

$$\langle \Phi_{JKM} | D^k_{\lambda,\mu} | \Phi_{J'K'M'} \rangle = (-)^{(M'+K')-(M+K)} \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{8\pi^2} \cdot \int d\Omega \, D^{J*}_{-M,-K} D^k_{\lambda,\mu} D^{J'}_{-M',-K'}$$

or d'après l'appendice 3

$$\int d\Omega D^{J*}_{-M,-K} D^k_{\lambda,\mu} D^{J'}_{-M',-K'} = \frac{8\pi^2}{2J+1} \delta_{M'-\lambda,M} \delta_{K'-\mu,K} (J'k-K'\mu | J-K)(J'k-M'\lambda | J-M)$$

d'où en faisant intervenir les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan

$$\langle \Phi_{JKM} | D^k_{\lambda,\mu} | \Phi_{J'K'M'} \rangle = (-)^{\lambda+\mu} \sqrt{\frac{2J'+1}{2J+1}} (J'k-K'\mu | J-K)(J'k-M'\lambda | J-M)$$

$$= (-)^{\lambda+\mu} \sqrt{\frac{2J'+1}{2J+1}} (J'k\ K'-\mu | J\ K)(J'k\ M'-\lambda | J\ M)$$

comme (cf. les deux premières propriétés définies au début de cet appendice)

$$(jnKm | j'K') = (-)^{j-j'+m} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (j'nK'-m | jK)$$

on en déduit aisément :

$$\langle \Phi_{JKM} | D^k_{\lambda,\mu} | \Phi_{J',K',M'} \rangle = (-)^{\lambda+\mu} \sqrt{\frac{2J'+1}{2J+1}} (-)^{J'-J-\mu} \frac{2J+1}{2J'+1} (JkK\mu | J'K')$$

$$(-)^{J'-J-\lambda} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} (JkM\lambda | J'M')$$

soit

$$\langle \Phi_{JKM} | D^{k}_{\lambda,\mu} | \Phi_{J'K'M'} \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \, (JkK\mu \,|\, J'K') \, (JkM\lambda \,|\, J'M')$$

APPENDICE 5

CONTRIBUTIONS A LA FONCTION D'INTERRUPTION

Contributions électrostatiques

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{\mu_1\Omega_2}_{\mu_1\Omega_2} = \frac{64}{175}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^8}\{(\mu_1\Omega_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_1(k)+(\mu_1\Omega_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_1(k)\} $$

$$ {}^{1,4}S_2(b)^{\mu_1\Phi_2}_{\mu_1\Phi_2} = \frac{128}{1323}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^{10}}\{(\mu_1\Phi_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_2(k)+(\mu_1\Phi_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_2(k)\} $$

$$ + \frac{256}{945}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^{10}}\{(\mu_1\Phi_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P'_2(k)+(\mu_1\Phi_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P'_2(k)\} $$

$$ {}^{2,3}S_2(b)^{\theta_1\Omega_2}_{\theta_1\Omega_2} = \frac{1024}{875}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^{10}}\{(\theta_1\Omega_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_3(k)+(\theta_1\Omega_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_3(k) $$

$$ +(\theta_1\Omega_2)_{v_i}(\theta_1\Omega_2)_{v_f}\,{}^{D}P_3(k)\} $$

$$ {}^{2,4}S_2(b)^{\theta_1\Phi_2}_{\theta_1\Phi_2} = \frac{640}{1323}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^{12}}\{(\theta_1\Phi_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_4(k)+(\theta_1\Phi_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_4(k) $$

$$ +(\theta_1\Phi_2)_{v_i}(\theta_1\Phi_2)_{v_f}\,{}^{D}P_4(k)\} $$

$$ + \frac{256}{189}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^{12}}\{(\theta_1\Phi_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P'_4(k)+(\theta_1\Phi_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P'_4(k) $$

$$ +(\theta_1\Phi_2)_{v_i}(\theta_1\Phi_2)_{v_f}\,{}^{D}P'_4(k)\} $$

$$ {}^{3,3}S_2(b)^{\Omega_1\Omega_2}_{\Omega_1\Omega_2} = \frac{2048}{735}\frac{1}{(\hbar v)^2}\frac{1}{b^{12}}\{(\Omega_1\Omega_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_5(k)+(\Omega_1\Omega_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_5(k)\} $$

$$ {}^{3,4}S_2(b)\,{}^{\Omega_1\Phi_2}_{\Omega_1\Phi_2} = \frac{5120}{3087}\,\frac{1}{(\hbar v)^2}\,\frac{1}{b^{14}}\,\{(\Omega_1\Phi_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_6(k)+(\Omega_1\Phi_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_6(k)\} $$

$$ + \frac{2048}{441}\,\frac{1}{(\hbar v)^2}\,\frac{1}{b^{14}}\,\{(\Omega_1\Phi_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P'_6(k)+(\Omega_1\Phi_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P'_6(k)\} $$

$$ {}^{4,3}S_2(b)\,{}^{\Phi_1\Omega_2}_{\Phi_1\Omega_2} = \frac{4096}{735}\,\frac{1}{(\hbar v)^2}\,\frac{1}{b^{14}}\,\{(\Phi_1\Omega_2)^2_{v_i}\,{}^{v_i}P_7(k)+(\Phi_1\Omega_2)^2_{v_f}\,{}^{v_f}P_7(k)\} $$

$$ +(\Phi_1\Omega_2)_{v_i}(\Phi_1\Omega_2)_{v_f}\,{}^{D}P_7(k)\} $$

Contributions d'origine inductive

$$ {}^{0,0}S_2(b)\,{}^{\mu_1\alpha_2\mu_1}_{\mu_1\alpha_2\mu_1} = \frac{9}{64}\,(\frac{\pi}{\hbar v})^2\,\frac{1}{b^{10}}\,\{\frac{1}{2}(\mu_1\alpha_2\mu_1)^2_{v_i}+\frac{1}{2}(\mu_1\alpha_2\mu_1)^2_{v_f} $$

$$ -(\mu_1\alpha_2\mu_1)_{v_i}(\mu_1\alpha_2\mu_1)_{v_f}\} $$

$$ {}^{0,0}S_2(b)\,{}^{\theta_1\alpha_2\theta_1}_{\theta_1\alpha_2\theta_1} = \frac{225}{1024}\,(\frac{\pi}{\hbar v})^2\,\frac{1}{b^{14}}\,\{\frac{1}{2}(\theta_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_i}+\frac{1}{2}(\theta_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_f} $$

$$ -(\theta_1\alpha_2\theta_1)_{v_i}(\theta_1\alpha_2\theta_1)_{v_f}\} $$

$$ {}^{0,3}S_2(b)\,{}^{\mu_1A_2\mu_1}_{\mu_1A_2\mu_1} = \frac{85}{5376}\,(\frac{\pi}{\hbar v})^2\,\frac{1}{b^{12}}\,\{\frac{1}{2}(\mu_1A_2\mu_1)^2_{v_i}+\frac{1}{2}(\mu_1A_2\mu_1)^2_{v_f} $$

$$ -(\mu_1A_2\mu_1)_{v_i}(\mu_1A_2\mu_1)_{v_f}\}R_1(k) $$

$$ {}^{1,0}S_2(b)\,{}^{\mu_1\alpha_2\theta_1}_{\mu_1\alpha_2\theta_1} = \frac{27}{128}\,(\frac{\pi}{\hbar v})^2\,\frac{1}{b^{12}}\,\{(\mu_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_1(k)+(\mu_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_1(k)\} $$

$$ {}^{1,3}S_2(b)\,{}^{\mu_1A_2\theta_1}_{\mu_1A_2\theta_1} = \frac{1503}{35840}\,(\frac{\pi}{\hbar v})^2\,\frac{1}{b^{14}}\,\{(\mu_1A_2\theta_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_2(k)+(\mu_1A_2\theta_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_2(k)\} $$

$$2,0S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\mu_1}_{\mu_1\alpha_2\mu_1} = \frac{21}{2560}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}}\{(\mu_1\alpha_2\mu_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_3(k)+(\mu_1\alpha_2\mu_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_3(k)$$

$$+(\mu_1\alpha_2\mu_1)_{v_i}(\mu_1\alpha_2\mu_1)_{v_f}\,{}^{D}M_3(k)\}$$

$$2,0S_2(b)^{\theta_1\alpha_2\theta_1}_{\theta_1\alpha_2\theta_1} = \frac{1935}{100352}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\{(\theta_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_4(k)+(\theta_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_4(k)$$

$$+(\theta_1\alpha_2\theta_1)_{v_i}(\theta_1\alpha_2\theta_1)_{v_f}\,{}^{D}M_4(k)\}$$

$$2,0S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\Omega_1}_{\mu_1\alpha_2\Omega_1} = \frac{17415}{100352}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\{(\mu_1\alpha_2\Omega_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_4(k)+(\mu_1\alpha_2\Omega_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_4(k)$$

$$+(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_i}(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_f}\,{}^{D}M_4(k)\}$$

$$2,3S_2(b)^{\mu_1A_2\mu_1}_{\mu_1A_2\mu_1} = \frac{1431}{57344}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{(\mu_1A_2\mu_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_5(k)+(\mu_1A_2\mu_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_5(k)$$

$$+(\mu_1A_2\mu_1)_{v_i}(\mu_1A_2\mu_1)_{v_f}\,{}^{D}M_5(k)\}$$

$$3,0S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\theta_1}_{\mu_1\alpha_2\theta_1} = \frac{153}{7168}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{(\mu_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_8(k)+(\mu_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_8(k)\}$$

$$3,3S_2(b)^{\mu_1A_2\theta_1}_{\mu_1A_2\theta_1} = \frac{45621}{286720}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\{(\mu_1A_2\theta_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_9(k)+(\mu_1A_2\theta_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_9(k)\}$$

$$4,0S_2(b)^{\theta_1\alpha_2\theta_1}_{\theta_1\alpha_2\theta_1} = \frac{5265}{1605632}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\{(\theta_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_i}\,{}^{v_i}M_{10}(k)+(\theta_1\alpha_2\theta_1)^2_{v_f}\,{}^{v_f}M_{10}(k)$$

$$+(\theta_1\alpha_2\theta_1)_{v_i}(\theta_1\alpha_2\theta_1)_{v_f}\,{}^{D}M_{10}(k)\}$$

$$4,0S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\Omega_1\\ \mu_1\alpha_2\Omega_1\end{matrix} = \frac{1625}{100352}\left(\frac{\pi}{\nu}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\{(\mu_1\alpha_2\Omega_1)^2_{v_i}\ {}^{v_i}M_{10}(k)+(\mu_1\alpha_2\Omega_1)^2_{v_f}\ {}^{v_f}M_{10}(k)$$

$$+(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_i}(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_f}\ {}^{D}M_{10}(k)\}$$

Signalons que les fonctions $M_6(k)$ et $M_7(k)$ apparaissent dans les contributions

$$2,4S_2(b)\begin{matrix}\mu_1 C_{2zz,zz}\mu_1\\ \mu_1 C_{2zz,zz}\mu_1\end{matrix} \quad ; \quad 2,4S_2(b)\begin{matrix}\mu_1 C_{2zy,zy}\mu_1\\ \mu_1 C_{2zy,zy}\mu_1\end{matrix} \quad ; \quad 2,4S_2(b)\begin{matrix}\mu_1 E_2\mu_1\\ \mu_1 E_2\mu_1\end{matrix}$$

qui n'ont pas été prises en compte dans la présente détermination par suite de l'ignorance des valeurs des paramètres moléculaires $C_{2zz,zz}$, $C_{2zy,zy}$ et E_2. Malgré tout, on peut trouver ces contributions dans la référence (8).

Contributions d'origine dispersive

Dans ces contributions, nous avons fait apparaftre le facteur classique $\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$ afin de pouvoir le remplacer éventuellement par le coefficient $4\varepsilon\sigma^6$ de Lennard-Jones.

$$0,0S_2(b)\begin{matrix}\alpha_1\alpha_2\\ \alpha_1\alpha_2\end{matrix} = \frac{9}{64}\left(\frac{\pi}{\nu}\right)^2 \frac{1}{b^{10}}\{\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)^2_{v_i} + \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)^2_{v_f}$$

$$-\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)_{v_f}\}$$

$$0,3S_2(b)\begin{matrix}\alpha_1 A_2\\ \alpha_1 A_2\end{matrix} = \frac{85}{5376}\left(\frac{\pi}{\nu}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2}{\alpha_2}\right)^2_{v_i} + \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2}{\alpha_2}\right)^2_{v_f}$$

$$-\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2}{\alpha_2}\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2}{\alpha_2}\right)_{v_f}\}R_1(k)$$

$$1,0S_2(b)\begin{matrix}A_{1//}\alpha_2\\ A_{1//}\alpha_2\end{matrix} = \frac{3}{128}\left(\frac{\pi}{\nu}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1//}}{\alpha_1}\right)^2_{v_i}\ {}^{v_i}M_1(k)$$

$$+\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1//}}{\alpha_1}\right)^2_{v_f}\ {}^{v_f}M_1(k)\}$$

$$
{}^{1,0}S_2(b)\begin{matrix}A_{1\perp}\alpha_2\\ A_{1\perp}\alpha_2\end{matrix} = -\frac{3}{32}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}}{\alpha_1}\right)^2_{v_i} {}^{v_i}M_1(k)\right.
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}}{\alpha_1}\right)^2_{v_f} {}^{v_f}M_1(k)\right\}
$$

$$
{}^{1,3}S_2(b)\begin{matrix}A_{1/\!/}A_2\\ A_{1/\!/}A_2\end{matrix} = \frac{167}{35840}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1/\!/}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2_{v_i} {}^{v_i}M_2(k)\right.
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1/\!/}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2_{v_f} {}^{v_f}M_2(k)\right\}
$$

$$
{}^{1,3}S_2(b)\begin{matrix}A_{1\perp}A_2\\ A_{1\perp}A_2\end{matrix} = \frac{167}{8960}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2_{v_i} {}^{v_i}M_2(k)\right.
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2_{v_f} {}^{v_f}M_2(k)\right\}
$$

$$
{}^{2,0}S_2(b)\begin{matrix}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\\ \alpha_1\alpha_2\gamma_1\end{matrix} = \frac{21}{2560}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\right)^2_{v_i} {}^{v_i}M_3(k)\right.
$$

$$
+ \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\right)^2_{v_f} {}^{v_f}M_3(k)
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\right)_{v_f} {}^{D}M_3(k)\right\}
$$

$$
{}^{2,3}S_2(b)\begin{matrix}\alpha_1A_2\gamma_1\\ \alpha_1A_2\gamma_1\end{matrix} = \frac{1431}{57344}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\right)^2_{v_i} {}^{v_i}M_5(k)\right.
$$

$$
+ \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\right)^2_{v_f} {}^{v_f}M_5(k)
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\right)_{v_f} {}^{D}M_5(k)\right\}
$$

$$ {}^{3,0}S_2(b)^{A_{1//}\alpha_2}_{A_{1//}\alpha_2} = \frac{17}{7168}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1//}}{\alpha_1}\right)^2 v_i \, {}^{v_i}M_8(k) \right. $$

$$ \left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1//}}{\alpha_1}\right)^2 v_f \, {}^{v_f}M_8(k)\right\} $$

$$ {}^{3,0}S_2(b)^{A_{1\perp}\alpha_2}_{A_{1\perp}\alpha_2} = \frac{17}{4032}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}}{\alpha_1}\right)^2 v_i \, {}^{v_i}M_8(k) \right. $$

$$ \left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}}{\alpha_1}\right)^2 v_f \, {}^{v_f}M_8(k)\right\} $$

$$ {}^{3,3}S_2(k)^{A_{1//}A_2}_{A_{1//}A_2} = \frac{5069}{286720}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1//}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2 v_i \, {}^{v_i}M_9(k) \right. $$

$$ \left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_2+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1//}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2 v_f \, {}^{v_f}M_9(k)\right\} $$

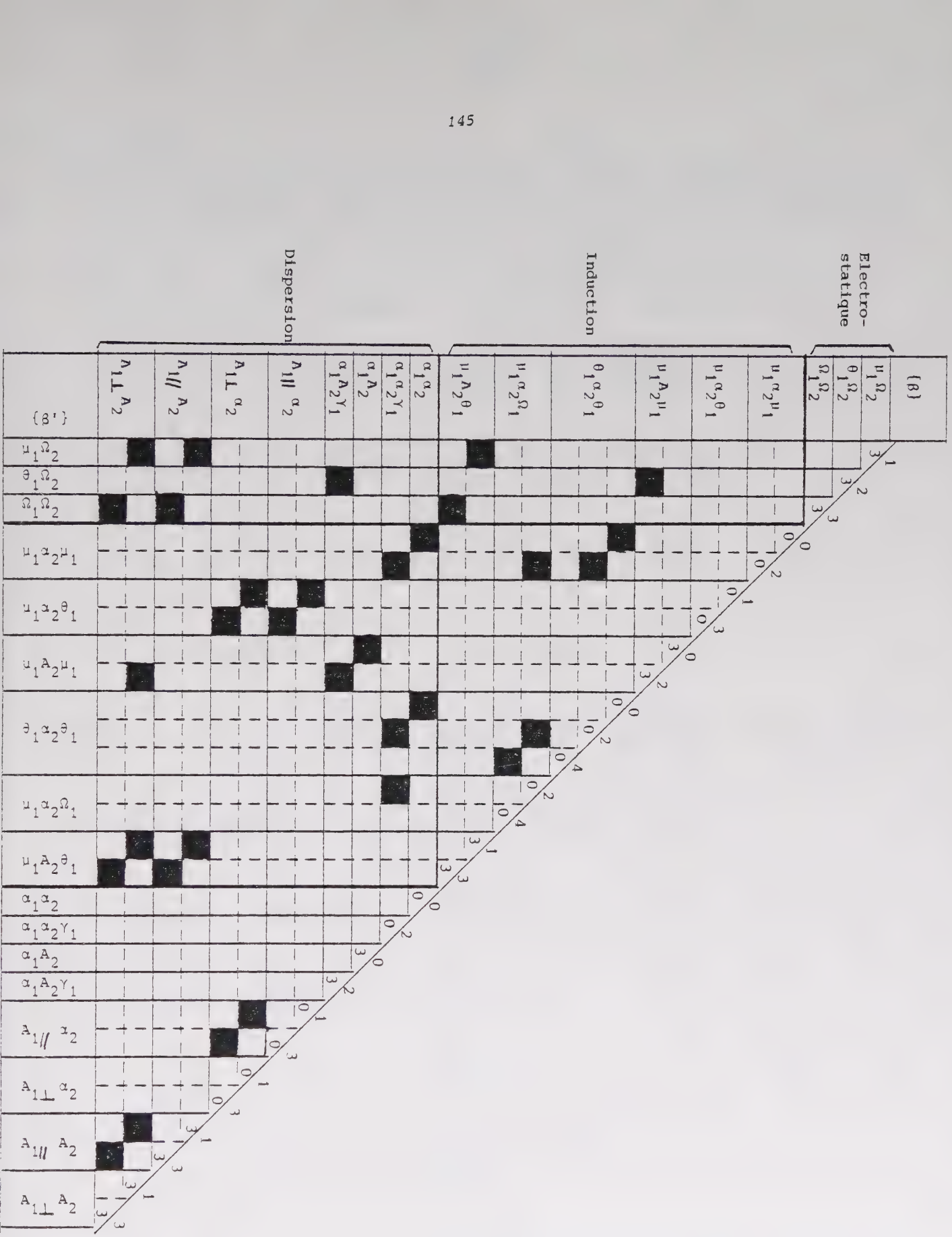
$$ {}^{3,3}S_2(b)^{A_{1\perp}A_2}_{A_{1\perp}A_2} = \frac{5069}{161280}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2 v_i \, {}^{v_i}M_9(k) \right. $$

$$ \left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)^2 v_f \, {}^{v_f}M_9(k)\right\} $$

Contributions croisées

Par suite de la non-additivité de la fonction d'interruption par rapport aux différentes contributions du potentiel intermédiaire (91,94), les 32 contributions croisées qui en résultent se déduisent du diagramme ci-contre. Les nombres situés respectivement au-dessus et en dessous de la diagonale représentent l'ordre k_1 de l'harmonique sphérique et l'ordre k_2 de la matrice de rotation définissant la contribution envisagée.

A l'aide de ce tableau, on peut en déduire (8) que ces 32 contributions croisées sont :


Electro-statique
Induction
Dispersion
{β}
{β'}

$$
{}^{0,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\mu_2\mu_1\\ \alpha_1\alpha_2\end{matrix} = \frac{9}{64}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{10}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_i} + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\right.
$$

$$
\left. - \left[\left(\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)_{v_f} + \left(\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)_{v_i}\right]\right\}
$$

$$
{}^{0,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\mu_1\\ \theta_1\alpha_2\theta_1\end{matrix} = \frac{45}{256}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\mu_1^2\alpha_2^2\theta_1^2\right)_{v_i} + \left(\mu_1^2\alpha_2^2\theta_1^2\right)_{v_f}\right.
$$

$$
\left. - \left[\left(\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_i}\left(\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_f} + \left(\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\left(\theta_1^2\alpha_2\right)v_i\right]\right\}.
$$

$$
{}^{0,0}S_2(b)\begin{matrix}\alpha_1\alpha_2\\ \theta_1\alpha_2\theta_1\end{matrix} = \frac{45}{256}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_i} + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\right.
$$

$$
\left. - \left[\left(\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)_{v_f} + \left(\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right)_{v_i}\right]\right\}
$$

$$
{}^{0,3}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1A_2\mu_1\\ \alpha_1A_2\end{matrix} = \frac{85}{5376}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1^2A_2^2}{\alpha_2}\right)_{v_i} + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1^2A_2^2}{\alpha_2}\right)_{v_f}\right.
$$

$$
\left. - \left[\left(\mu_1^2A_2\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2}{\alpha_2}\right)_{v_f} + \left(\mu_1^2A_2\right)_{v_f}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2}{\alpha_2}\right)_{v_i}\right]\right\}R_1(k)
$$

$$
{}^{1,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\theta_1\\ A_{1//}\alpha_2\end{matrix} = \frac{9}{64}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1A_{1//}\alpha_2}{\alpha_1}\right)_{v_i} {}^{v_i}{}_{M_1(k)}\right.
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1A_{1//}\alpha_2}{\alpha_1}\right)_{v_f} {}^{v_f}{}_{M_1(k)}\right\}
$$

$$
{}^{1,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\theta_1\\ A_{1\perp}\alpha_2\end{matrix} = \frac{9}{32}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1A_{1\perp}\alpha_2}{\alpha_1}\right)_{v_i} {}^{v_i}{}_{M_1(k)}\right.
$$

$$
\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1A_{1\perp}\alpha_2}{\alpha_1}\right)_{v_f} {}^{v_f}{}_{M_1(k)}\right\}
$$

$$
{}^{1,0}S_2(b)\begin{matrix}A_{1//}\alpha_2\\ A_{1\perp}\alpha_2\end{matrix} = \frac{3}{32}\left(\frac{\pi}{\text{inv}}\right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{\left(\left[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right]^2\frac{A_{1//}A_{1\perp}}{\alpha_1^2}\right)_{v_i} {}^{v_i}{}_{M_1(k)}\right\}
$$

$$
\left. + \left(\left[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right]^2\frac{A_{1//}A_{1\perp}}{\alpha_1^2}\right)_{v_f} {}^{v_f}{}_{M_1(k)}\right\}
$$

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{\mu_1\Omega_2}_{\mu_1 A_2\theta_1} = -\frac{9}{40}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{11}}\left\{\left(\mu_1^2\theta_1\Omega_2 A_2\right)_{v_i}{}^{v_i}P_8(k) + \left(\mu_1^2\theta_1\Omega_2 A_2\right)_{v_f}{}^{v_f}P_8(k)\right\} $$

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{\mu_1\Omega_2}_{A_{1/\!/}A_2} = -\frac{3}{40}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{11}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\Omega_2 A_{1/\!/}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i}{}^{v_i}P_8(k) + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\Omega_2 A_{1/\!/}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f}{}^{v_f}P_8(k)\right\} $$

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{\mu_1\Omega_2}_{A_{1\perp}A_2} = -\frac{3}{20}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{11}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\Omega_2 A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i}{}^{v_i}P_8(k) + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\Omega_2 A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f}{}^{v_f}P_8(k)\right\} $$

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{\mu_1 A_2\theta_1}_{A_{1/\!/}A_2} = \frac{501}{17920}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1 A_{1/\!/}A_2^2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i}{}^{v_i}M_2(k) + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1 A_{1/\!/}A_2^2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f}{}^{v_f}M_2(k)\right\} $$

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{\mu_1 A_2\theta_1}_{A_{1\perp}A_2} = \frac{501}{8960}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1 A_{1\perp}A_2^2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i}{}^{v_i}M_2(k) + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\theta_1 A_{1\perp}A_2^2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f}{}^{v_f}M_2(k)\right\} $$

$$ {}^{1,3}S_2(b)^{A_{1/\!/}A_2}_{A_{1\perp}A_2} = \frac{167}{8960}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\left[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right]^2\frac{A_{1/\!/}A_{1\perp}A_2^2}{\alpha_1^2\alpha_2^2}\right)_{v_i}{}^{v_i}M_2(k) + \left(\left[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right]^2\frac{A_{1/\!/}A_{1\perp}A_2^2}{\alpha_1^2\alpha_2^2}\right)_{v_f}{}^{v_f}M_2(k)\right\} $$

$$ {}^{2,0}S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\mu_1}_{\alpha_1\alpha_2\gamma_1} = \frac{21}{1280}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\mu_1^2\alpha_2\gamma_1\right)_{v_i}{}^{v_i}M_3(k) + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\mu_1{}^2\alpha_2\gamma_1\right)_{v_f}{}^{v_f}M_3(k) + \frac{1}{2}\left[\left(\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_i}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\right)_{v_f} + \left(\mu_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\right)_{v_i}\right]D_{M_3}(k)\right\} $$

$$
{}^{2,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\mu_1\\ \theta_1\alpha_2\theta_1\end{matrix} = \frac{45}{1792}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{(\mu_1^2\alpha_2^2\theta_1^2)_{v_i}\,{}^{v_i}M_{11}(k) + (\mu_1^2\alpha_2^2\theta_1^2)_{v_f}\,{}^{v_f}M_{11}(k)
$$

$$
+ \frac{1}{2}\left[(\mu_1^2\alpha_2)_{v_i}(\theta_1^2\alpha_2)_{v_f} + (\mu_1^2\alpha_2)_{v_f}(\theta_1^2\alpha_2)_{v_i}\right] D M_{11}(k)\ \}
$$

$$
{}^{2,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\mu_1\\ \mu_1\alpha_2\Omega_1\end{matrix} = \frac{135}{1792}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{(\mu_1^3\alpha_2^2\Omega_1)_{v_i}\,{}^{v_i}M_{11}(k) + (\mu_1^3\alpha_2^2\Omega_1)_{v_f}\,{}^{v_f}M_{11}(k)
$$

$$
+ \frac{1}{2}\left[(\mu_1^2\alpha_2)_{v_i}(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_f} + (\mu_1^2\alpha_2)_{v_f}(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_i}\right] D M_{11}(k)\}
$$

$$
{}^{2,0}S_2(b)\begin{matrix}\theta_1\alpha_2\theta_1\\ \alpha_1\alpha_2\gamma_1\end{matrix} = \frac{45}{1792}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\theta_1^2\alpha_2\gamma_1)_{v_i}\,{}^{v_i}M_{11}(k)
$$

$$
+(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\theta_1^2\alpha_2\gamma_1)_{v_f}\,{}^{v_f}M_{11}(k)
$$

$$
+ \frac{1}{2}\left[(\theta_1^2\alpha_2)_{v_i}(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1)_{v_f} + (\theta_1^2\alpha_2)_{v_f}(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1)_{v_i}\right] D M_{11}(k)\}
$$

$$
{}^{2,0}S_2(b)\begin{matrix}\mu_1\alpha_2\Omega_1\\ \alpha_1\alpha_2\gamma_1\end{matrix} = \frac{135}{1792}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\{(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\mu_1\alpha_2\Omega_1\gamma_1)_{v_i}\,{}^{v_i}M_{11}(k)
$$

$$
+(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\mu_1\alpha_2\Omega_1\gamma_1)_{v_f}\,{}^{v_f}M_{11}(k)
$$

$$
+ \frac{1}{2}\left[(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_i}(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1)_{v_f} + (\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_f}(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\gamma_1)_{v_i}\right] D M_{11}(k)\}
$$

$$
{}^{2,0}S_2(b)\begin{matrix}\theta_1\alpha_2\theta_1\\ \mu_1\alpha_2\Omega_1\end{matrix} = \frac{5805}{50176}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\{(\theta_1^2\mu_1\Omega_1\alpha_2^2)_{v_i}\,{}^{v_i}M_4(k) + (\theta_1^2\mu_1\Omega_1\alpha_2^2)_{v_f}\,{}^{v_f}M_4(k)
$$

$$
+ \frac{1}{2}\left[(\theta_1^2\alpha_2)_{v_i}(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_f} + (\theta_1^2\alpha_2)_{v_f}(\mu_1\alpha_2\Omega_1)_{v_i}\right] D M_4(k)\}
$$

$$
{}^{2,3}S_2(b)\begin{matrix}\theta_1\Omega_2\\ \mu_1A_2\mu_1\end{matrix} = -\frac{27}{80}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{11}}\{(\mu_1^2\theta_1\Omega_2A_2)_{v_i}\,{}^{v_i}P_9(k) + (\mu_1^2\theta_1\Omega_2A_2)_{v_f}\,{}^{v_f}P_9(k)
$$

$$
+ \frac{1}{2}\left[(\theta_1\Omega_2)_{v_i}(\mu_1^2A_2)_{v_f} + (\theta_1\Omega_2)_{v_f}(\mu_1^2A_2)_{v_i}\right] D P_9(k)\}
$$

$$
{}^{2,3}S_2(b)^{\theta_1\Omega_2}_{\alpha_1A_2\gamma_1} = -\frac{27}{80}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{11}}\Big\{\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\theta_1\Omega_2A_2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_i}{}^{v_i}P_9(k)
$$

$$
+\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\theta_1\Omega_2A_2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_f}{}^{v_f}P_9(k)
$$

$$
+\frac{1}{2}\Big[(\theta_1\Omega_2)_{v_i}\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_f}+(\theta_1\Omega_2)_{v_f}\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_i}\Big]^{D}P_9(k)\Big\}
$$

$$
{}^{2,3}S_2(b)^{\mu_1A_2\mu_1}_{\alpha_1A_2\gamma_1} = \frac{1431}{28672}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\Big\{\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1^2A_2^2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_i}{}^{v_i}M_5(k)
$$

$$
+\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1^2A_2^2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_f}{}^{v_f}M_5(k)
$$

$$
+\frac{1}{2}\Big[(\mu_1^2A_2)_{v_i}\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_f}+(\mu_1^2A_2)_{v_f}\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{A_2\gamma_1}{\alpha_2}\Big)_{v_i}\Big]^{D}M_5(k)\Big\}
$$

$$
{}^{3,0}S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\theta_1}_{A_{1/\!/}\,\alpha_2} = \frac{51}{3584}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\Big\{\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\alpha_2\theta_1A_{1/\!/}}{\alpha_1}\Big)_{v_i}{}^{v_i}M_8(k)
$$

$$
+\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\alpha_2\theta_1A_{1/\!/}}{\alpha_1}\Big)_{v_i}{}^{v_i}M_8(k)\Big\}
$$

$$
{}^{3,0}S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\theta_1}_{A_{1\perp}\,\alpha_2} = -\frac{17}{896}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\Big\{\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\alpha_2\theta_1A_{1\perp}}{\alpha_1}\Big)_{v_i}{}^{v_i}M_8(k)
$$

$$
+\Big(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1\alpha_2\theta_1A_{1\perp}}{\alpha_1}\Big)_{v_f}{}^{v_f}M_8(k)\Big\}
$$

$$
{}^{3,0}S_2(b)^{A_{1/\!/}\,\alpha_2}_{A_{1\perp}\,\alpha_2} = -\frac{17}{2688}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\Big\{\Big(\Big[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\Big]^2\frac{A_{1/\!/}A_{1\perp}}{\alpha_1^2}\Big)_{v_i}{}^{v_i}M_8(k)
$$

$$
+\Big(\Big[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\Big]^2\frac{A_{1/\!/}A_{1\perp}}{\alpha_1^2}\Big)_{v_f}{}^{v_f}M_8(k)\Big\}
$$

$$
{}^{3,3}S_2(b)^{\Omega_1\Omega_2}_{\mu_1A_2\theta_1} = -\frac{297}{224}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{13}}\Big\{(\mu_1A_2\theta_1\Omega_1\Omega_2)_{v_i}{}^{v_i}P_{11}(k)+(\mu_1A_2\theta_1\Omega_1\Omega_2)_{v_f}{}^{v_f}P_{11}(k)\Big\}
$$

$$3,3S_2(b)^{\Omega_1\Omega_2}_{A_{1//}A_2} = -\frac{99}{224}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{13}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\Omega_1\Omega_2A_{1//}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i} {}^{v_i}P_{11}(k)\right.$$

$$\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\Omega_1\Omega_2A_{1//}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f} {}^{v_f}P_{11}(k)\right\}$$

$$3,3S_2(b)^{\Omega_1\Omega_2}_{A_{1\perp}A_2} = \frac{33}{56}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{13}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\Omega_1\Omega_2A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i} {}^{v_i}P_{11}(k)\right.$$

$$\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\Omega_1\Omega_2A_{1\perp}A_2}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f} {}^{v_f}P_{11}(k)\right\}$$

$$3,3S_2(b)^{\mu_1A_2\theta_1}_{A_{1//}A_2} = \frac{15207}{143360}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1A_2^2\theta_1A_{1//}}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i} {}^{v_i}M_9(k)\right.$$

$$\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1A_2^2\theta_1A_{1//}}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f} {}^{v_f}M_9(k)\right\}$$

$$3,3S_2(b)^{\mu_1A_2\theta_1}_{A_{1\perp}A_2} = -\frac{5069}{35840}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1A_2^2\theta_1A_{1\perp}}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_i} {}^{v_i}M_9(k)\right.$$

$$\left. + \left(\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\frac{\mu_1A_2^2\theta_1A_{1\perp}}{\alpha_1\alpha_2}\right)_{v_f} {}^{v_f}M_9(k)\right\}$$

$$3,3S_2(b)^{A_{1//}A_2}_{A_{1\perp}A_2} = -\frac{5069}{107520}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\left[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right]^2\frac{A_{1//}A_{1\perp}A_2^2}{\alpha_1^2\alpha_2^2}\right)_{v_i} {}^{v_i}M_9(k)\right.$$

$$\left. + \left(\left[\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2\right]^2\frac{A_{1//}A_{1\perp}A_2^2}{\alpha_1^2\alpha_2^2}\right)_{v_f} {}^{v_f}M_9(k)\right\}$$

$$4,0S_2(b)^{\theta_1\alpha_2\theta_1}_{\mu_1\alpha_2\Omega_1} = \frac{2925}{200704}\left(\frac{\pi}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{14}}\left\{\left(\theta_1^2\mu_1\Omega_1\alpha_2^2\right)_{v_i} {}^{v_i}M_{10}(k) + \left(\theta_1^2\mu_1\Omega_1\alpha_2^2\right)_{v_f} {}^{v_f}M_{10}(k)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\left[\left(\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_i}\left(\mu_1\alpha_2\Omega_1\right)_{v_f} + \left(\theta_1^2\alpha_2\right)_{v_f}\left(\mu_1\alpha_2\Omega_1\right)_{v_i}\right] {}^{D}M_{10}(k)\right\}$$

Signalons que la fonction $P_{10}(k)$ apparaissant dans les contributions :

$^{2,4}S_2(b)^{\{\beta\}}_{\mu_1 C_{2zz,zz} \mu_1}$; $^{2,4}S_2(b)^{\{\beta\}}_{\mu_1 C_{2zy,zy} \mu_1}$; $^{2,4}S_2(b)^{\{\beta\}}_{\mu_1 E_2 \mu_1}$

n'ont pas été prises en compte dans la présente détermination pour les mêmes raisons que précédemment. Malgré tout, ces contributions sont répertoriées dans la référence (8).

Expressions des fonctions $P_n(k)$, $P'_n(k)$, $R_n(k)$, $M_n(k)$ où $k = k_{vib+} + k_{rot.}$ et $\varepsilon = \pm 1$

$$^{v_i}P_1(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(1,0)}_{j'_i} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} f_1(k)$$

$$^{v_i}P_2(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(1,0)}_{(j'_i} C^{(4,\varepsilon 4)}_{j'_2} f_2(k)$$

$$^{v_i}P'_2(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} C^{(1,0)}_{j'_i} C^{(4,0)}_{j'_2} f_2(k)$$

$$^{v_i}P_3(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(2,0)}_{j'_i} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} f_2(k)$$

$$D_{P_3}(k) = D_2 \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} f_2(k)$$

$$^{v_i}P_4(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(2,0)}_{j'_i} C^{(4,\varepsilon 4)}_{j'_2} f_3(k)$$

$$D_{P_4}(k) = D_2 \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(4,\varepsilon 4)}_{j'_2} f_3(k)$$

$$v_{i_{P'_4}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} C^{(2,0)}_{j'_i} \; C^{(4,0)}_{j'_2} \; f_3(k)$$

$$D_{P'_4}(k) = D_2 \sum_{j'_2} C^{(4,0)}_{j'_2} \; f_3(k)$$

$$v_{i_{P_5}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_3(k)$$

$$v_{i_{P_6}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,0)}_{j'_i} \; C^{(4,\varepsilon 4)}_{j'_2} f_4(k)$$

$$v_{i_{P'_6}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} C^{(3,0)}_{j'_i} \; C^{(4,0)}_{j'_2} \; f_4(k)$$

$$v_{i_{P_7}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(4,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_4(k)$$

$$D_{P_7}(k) = D_4 \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_4(k)$$

$$v_{i_{P_8}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(1,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_5(k)$$

$$v_{i_{P_9}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(2,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_6(k)$$

$$D_{P_9}(k) = D_2 \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_6(k)$$

$$v_{i_{P_{11}}(k)} = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; f_7(k)$$

$$R_1(k) = \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; g_8(k)$$

$$v_{i_{M_1}}(k) = \sum_{j'_i} C^{(1,0)}_{j'_i} \; g_1(k)$$

$$v_{i_{M_2}}(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(1,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; g_2(k)$$

$$v_{i_{M_3}}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2,0)}_{j'_i} \; g_3(k) \qquad D_{M_3}(k) = D_2$$

$$v_{i_{M_4}}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2,0)}_{j'_i} \; g_4(k) \qquad D_{M_4}(k) = D_2$$

$$v_{i_{M_5}}(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(2,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; g_5(k)$$

$$D_{M_5}(k) = D_2 \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; g_5(k)$$

$$v_{i_{M_8}}(k) = \sum_{j'_i} C^{(3,0)}_{j'_i} \; g_8(k)$$

$$v_{i_{M_9}}(k) = \sum_{j'_i} \sum_{j'_2 K'_2} \sum_{\varepsilon} C^{(3,0)}_{j'_i} \; C^{(3,\varepsilon 2)}_{j'_2} \; g_9(k)$$

$$v_{i_{M_{10}}}(k) = \sum_{j'_i} C^{(4,0)}_{j'_i} \; g_{10}(k) \qquad D_{M_{10}}(k) = D_4$$

$$v_{i_{M_{11}}}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2,0)}_{j'_i} \; g_{11}(k) \qquad D_{M_{11}}(k) = D_2$$

où $C^{(n,0)}_{j'_i}$ $C^{(n,0)}_{j'_2}$ et $C^{(n,\varepsilon m)}_{j'_2}$

sont les coefficients de Clebesch-Gordan respectivement relatifs à la molécule linéaire et à la molécule tétraédrique (cf. Appendice 4) et, en faisant appel au coefficient de Racah (cf. Appendice 4), nous avons posé :

$$D_2 = (-)^{j_i+j_f}\, 2\left[(2j_i+1)(2j_f+1)C^{(2,0)}_{j_i}\; C^{(2,0)}_{j_f}\right]^{1/2} W(j_i j_f j_i j_f, 12)$$

$$D_4 = (-)^{j_i+j_f}\, 2\left[(2j_i+1)(2j_f+1)C^{(4,0)}_{j_i}\; C^{(4,0)}_{j_f}\right]^{1/2} W(j_i j_f j_i j_f, 14)$$

Il est bien entendu que ${}^{v_f}P_n(k)$, ${}^{v_f}P'_n(k)$ et ${}^{v_f}M_n(k)$ s'obtiennent à partir des relations précédentes en remplaçant l'indice i par f.

LISTE DES FONCTIONS $f_n(k)$ et $g_n(k)$

$$f_1(k) = \frac{k^8}{2304}\left[K_4^2 + 8K_3^2 + 28K_2^2 + 56K_1^2 + 35K_0^2\right]$$

$$f_2(k) = \frac{k^{10}}{147456}\left[K_5^2 + 10K_4^2 + 45K_3^2 + 120K_2^2 + 210K_1^2 + 126K_0^2\right]$$

$$f_3(k) = \frac{k^{12}}{14745600}\left[K_6^2 + 12K_5^2 + 66K_4^2 + 220K_3^2 + 495K_2^2 + 792K_1^2 + 462K_0^2\right]$$

$$f_4(k) = \frac{k^{14}}{(46080)^2}\left[K_7^2 + 14K_6^2 + 91K_5^2 + 364K_4^2 + 1001K_3^2 + 2002K_2^2 + 3003\,K_1^2 + 1716\,K_0^2\right]$$

$$f_5(k) = \frac{k^2 e^{-k}}{5670}\left[8K_4\{k^7 + 5k^6 + 15k^5 + 30k^4 + 45k^3 + 45\,k^2\} + 4K_3\{2k^7 - 4k^6 - 35k^5 - 120k^4 - 255k^3 - 405k^2 - 405k\} - K^2\{28k^6 + 85k^5 + 165k^4 + 225k^3 - 675k - 675\}\right]$$

$$f_6(k) = \frac{k^3 e^{-k}}{22680}\left[8K_5\{2k^7 + 5k^6 + 10k^5 + 15k^4 + 15k^3 + 15k^2\} - 4K_4\{-4k^7+35k^6+80k^5+145k^4+195k^3+150k^2+150k\} + K_3\{-108k^6+95k^5+185k^4+315k^3+540k^2+675k+675\} + K_2\{63k^5+70k^4+115k^3+135k^2+135k\}\right]$$

$$f_7(k) = \frac{k^3 e^{-k}}{1247400}\Big[16K_6\{2k^9+6k^8+15k^7+30k^6+45k^5+45k^4+45k^3\} - 8K_5\{-4k^9+54k^8+150k^7+345k^6+630k^5+855k^4+675k^3+675k^2\} + 2K_4\{-176k^8+435k^7+1065k^6+2220k^5+3870k^4+5895k^3+6075k^2+6075k\} + 9K_3\{66k^7+49k^6+105k^5+150k^4+110k^3-15k^2-375k-375\}\Big]$$

où les fonctions K_n (sous-entendu $K_n(k)$) sont les fonctions de Bessel dont on trouvera les propriétés dans la référence (12)

$$g_1(k) = \frac{e^{-2k}}{225}\Big[2k^6+18k^5+81k^4+228k^3+414k^2+450k+225\Big]$$

$$g_2(k) = \frac{e^{-2k}}{338175}\Big[40k^{10}+400k^9+2366k^8+10392k^7+36528k^6+105528k^5+250524k^4 + 477000k^3+689400k^2+676350k+338175\Big]$$

$$g_3(k) = \frac{e^{-2k}}{63}\Big[2k^6+12k^5+39k^4+84k^3+126k^2+126k+63\Big]$$

$$g_4(k) = \frac{e^{-2k}}{9675}\Big[6k^8+72k^7+448k^6+1848k^5+5484k^4+12000k^3+18900k^2+19350k+9675\Big]$$

$$g_5(k) = \frac{e^{-2k}}{107325}\Big[60k^{10}+300k^9+1186k^8+4088k^7+12552k^6+34008k^5+78996k^4+150228k^3+218214k^2+214650k+107325\Big]$$

$$g_8(k) = \frac{e^{-2k}}{3825}\Big[10k^8+80k^7+364k^6+1176k^5+2892k^4+5496k^3+7848k^2+7650k+3825\Big]$$

$$g_9(k) = \frac{e^{-2k}}{862236900}\Big[16200k^{12}+97200k^{11}+468590k^{10}+2012900k^9+7902028k^8 +28300836k^7+91027524k^6+256480224k^5+ +612579492k^4+1186368750k^3+1742833575k^2 +1724473800k+862236900\Big]$$

$$g_{10}(k) = \frac{e^{-2k}}{105300}\left[14k^{10}+140k^{9}+820k^{8}+3540k^{7}+12180k^{6}+34440k^{5}+80280k^{4}\right.$$
$$\left.+150750k^{3}+215775k^{2}+210600k+105300\right]$$

$$g_{11}(k)=\frac{e^{-2k}}{450}\left[2k^{7}+18k^{6}+85k^{5}+264k^{4}+576k^{3}+888k^{2}+900k+450\right]$$

FIGURES

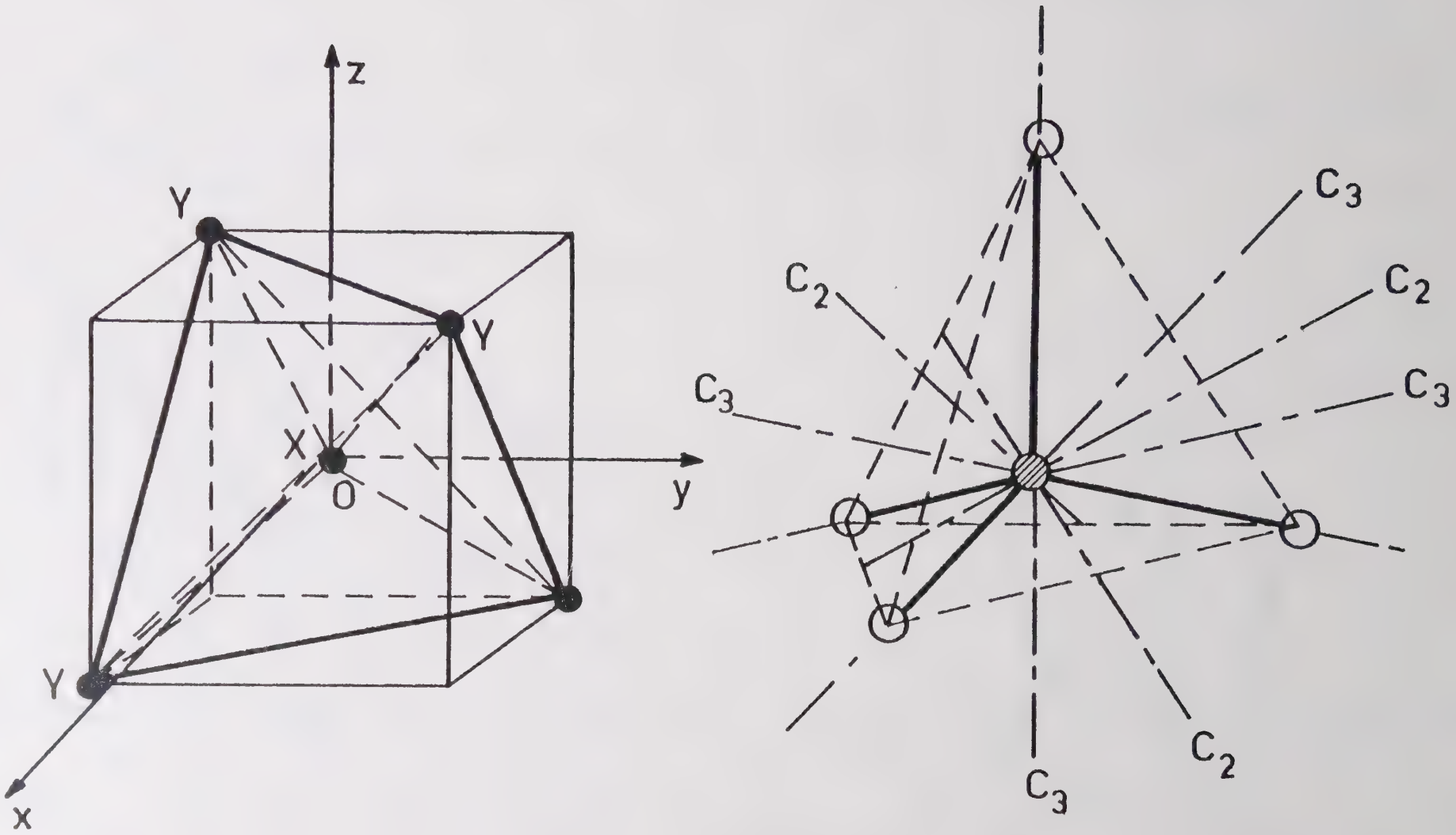


Figure 1 - Molécule XY_4 , axes de symétrie d'un tétraèdre et système d'axes Oxyz lié à la molécule.

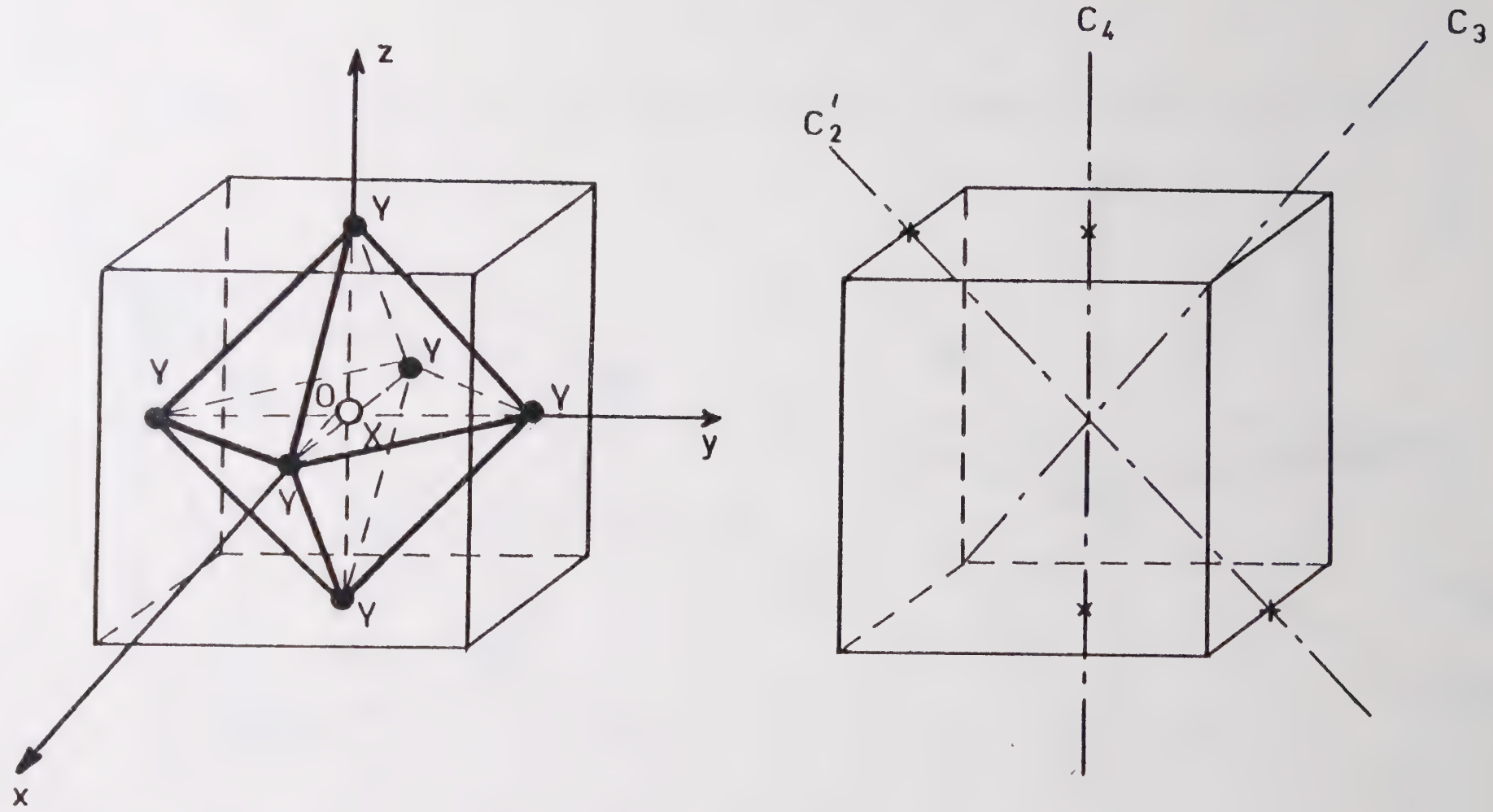


Figure 2 - Molécule XY_6 , axes de symétrie d'un cube et système d'axes Oxyz lié à la molécule.

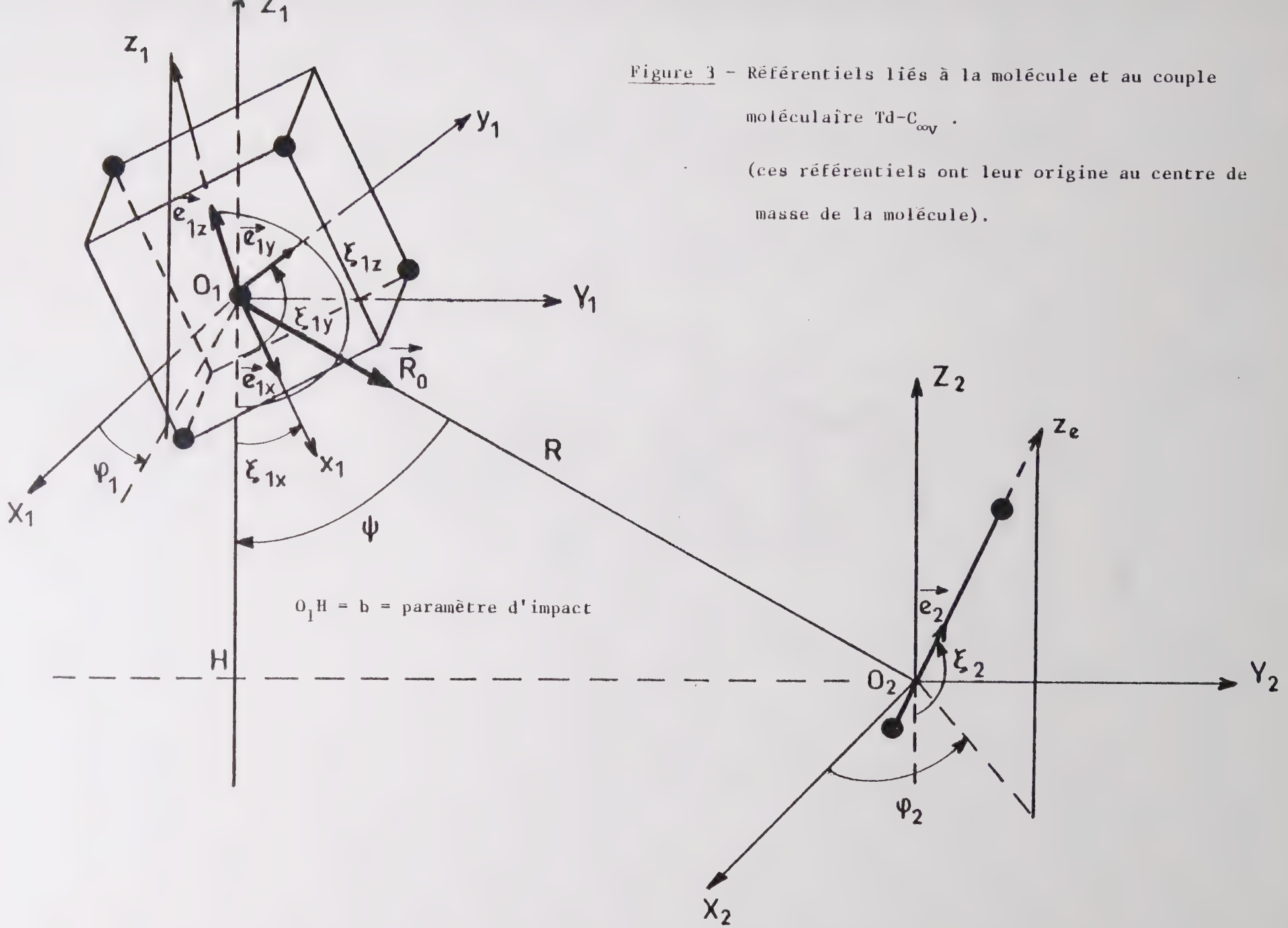


Figure 3 - Référentiels liés à la molécule et au couple moléculaire Td-$C_{\infty v}$.

(ces référentiels ont leur origine au centre de masse de la molécule).

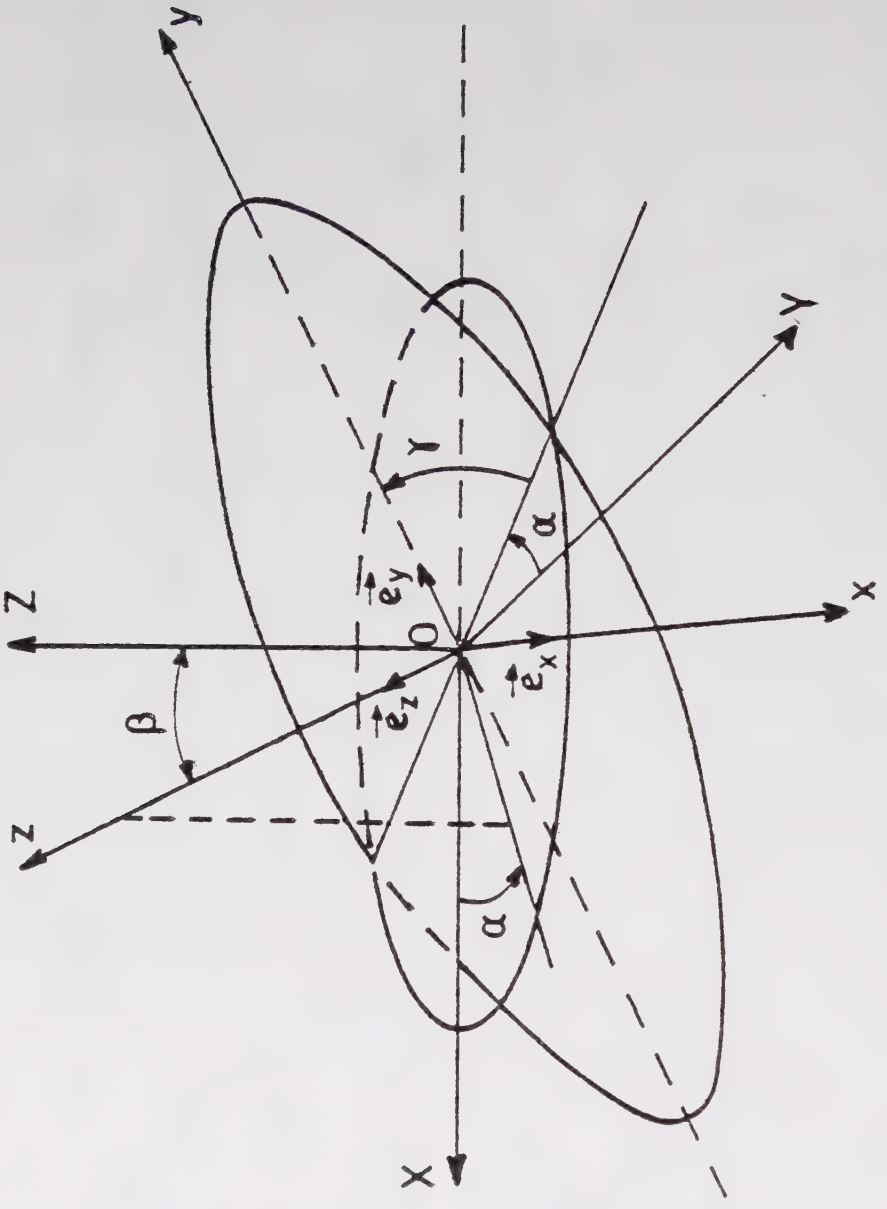


Figure 4 - Référentiel Oxyz lié à la molécule, Référentiel OXYZ lié au couple moléculaire.
Angles d'Euler.

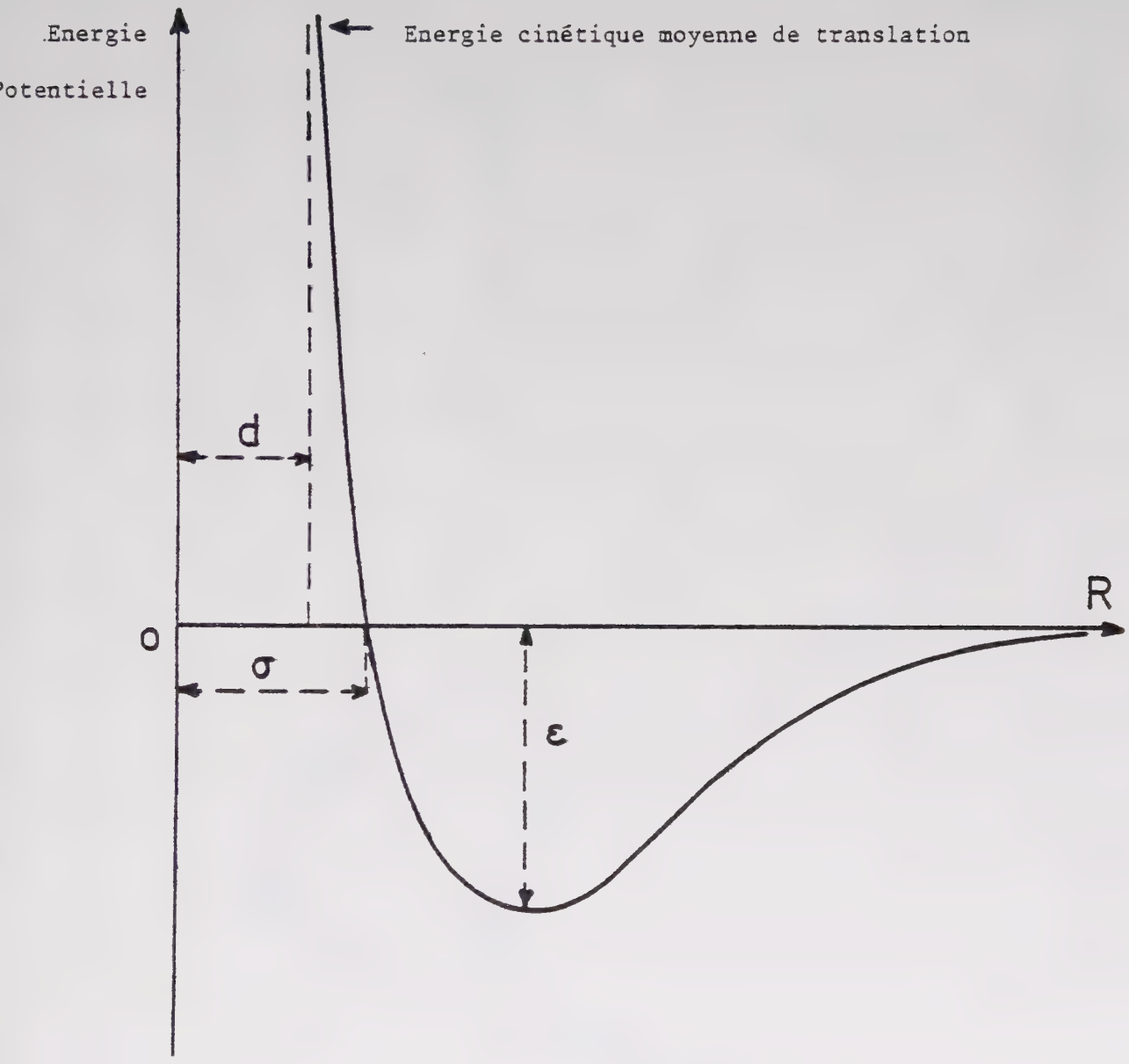
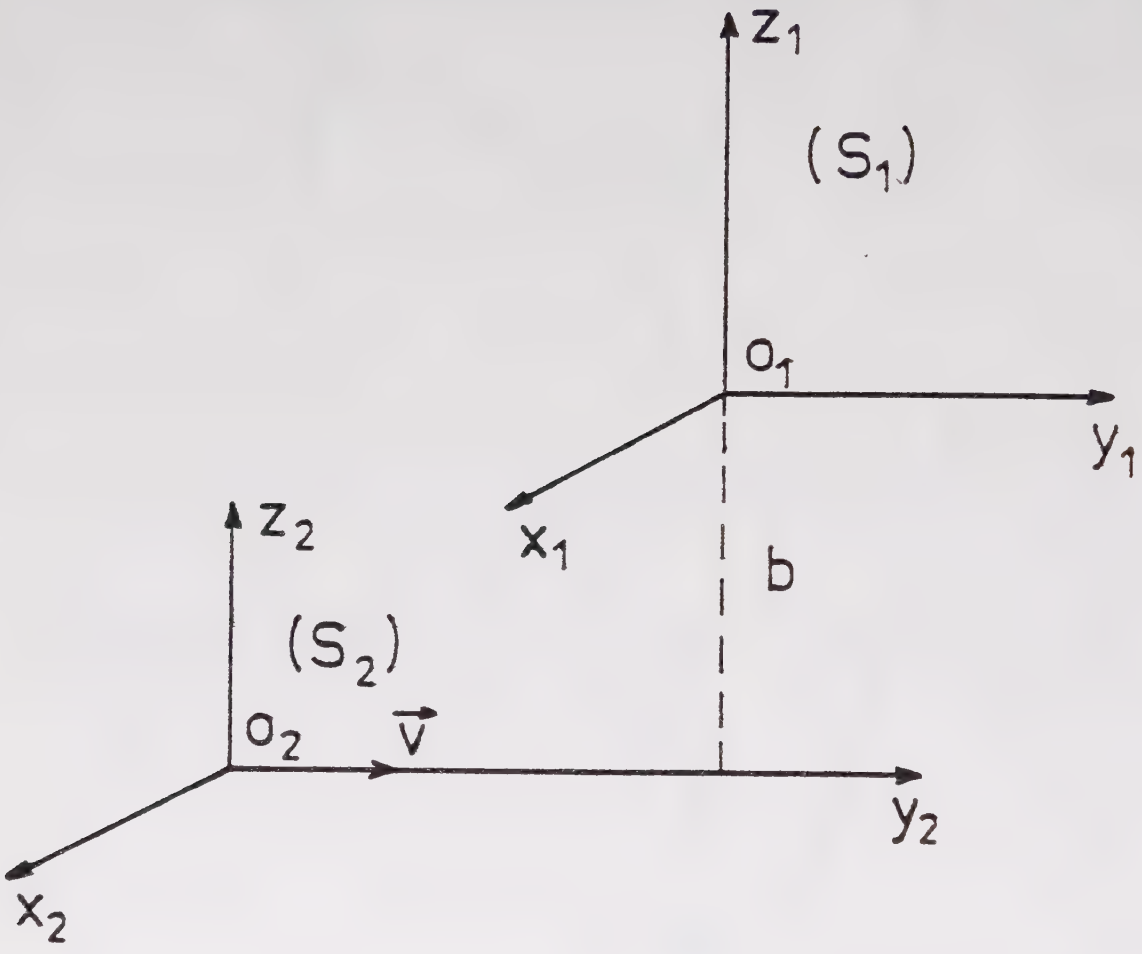


Figure 5 : Potentiel de Lennard-Jones

d = diamètre cinétique = $\sigma\{\frac{1}{2}[1+(1+\frac{4}{\Pi}\frac{kT}{\varepsilon})^{1/2}]\}^{-1/2}$

voir référence |12|

Figure 6 - Systèmes de coordonnées de directions fixes utilisés pour la description d'un choc binaire.

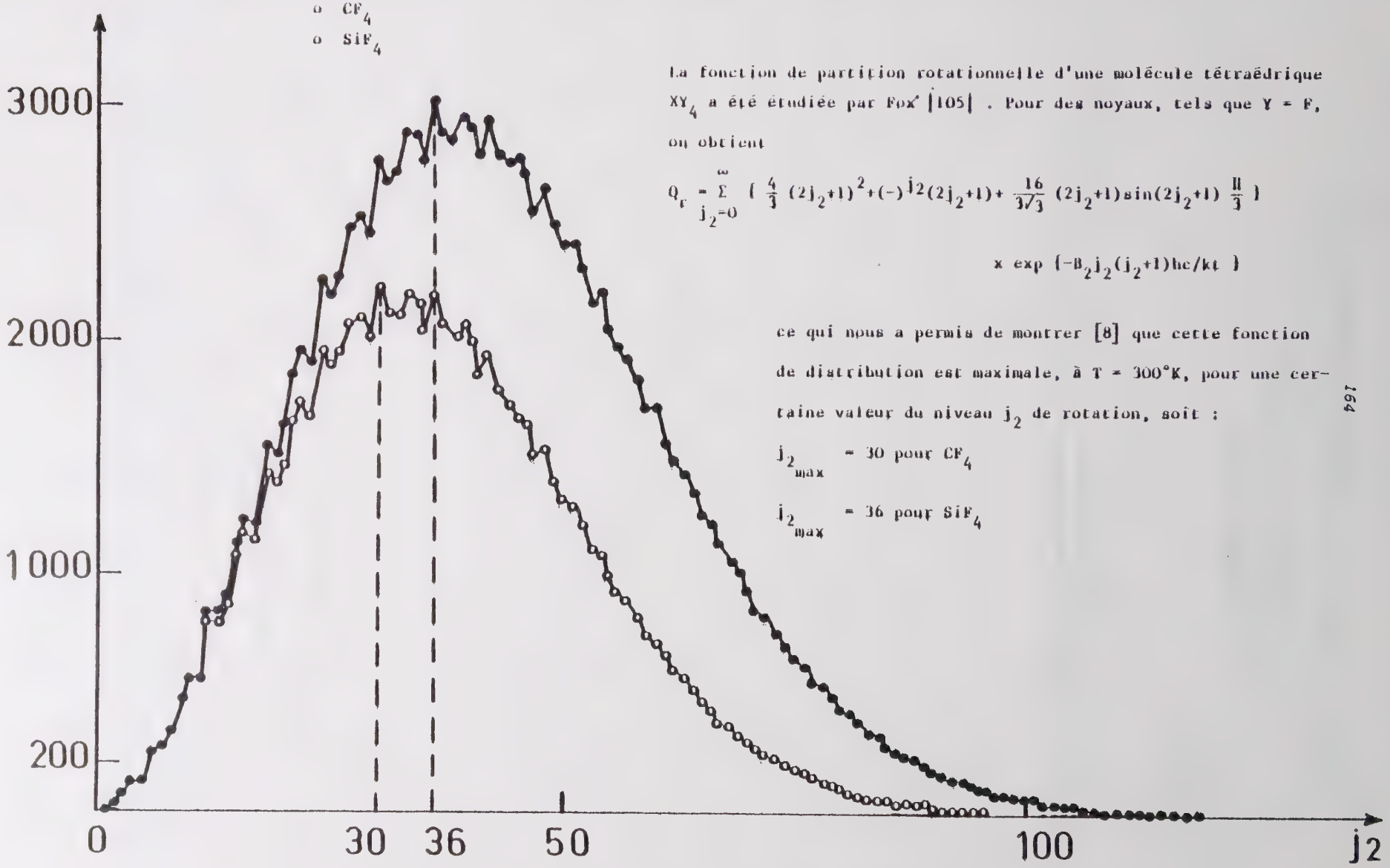


La molécule active 1 est prise comme origine O_1 du système S_1 ; la molécule perturbatrice 2, prise comme origine O_2 du système S_2, décrit une trajectoire rectiligne de paramètre d'impact b à la vitesse $\vec{V}$ par rapport à S_1.

Figure 7 - Population relative des niveaux rotationnels (en unité arbitraire) de CF_4 et SiF_4 à 300°K

o CF_4

o SiF_4



La fonction de partition rotationnelle d'une molécule tétraédrique XY_4 a été étudiée par Fox' [105] . Pour des noyaux, tels que Y = F, on obtient

$$Q_r = \sum_{j_2=0}^{\omega} \left\{ \frac{4}{3}(2j_2+1)^2 + (-)^{j_2}(2j_2+1) + \frac{16}{3\sqrt{3}}(2j_2+1)\sin\left(2j_2+1\right)\frac{\Pi}{3} \right\}$$

$$\times \exp\left\{-B_2 j_2(j_2+1)hc/kt\right\}$$

ce qui nous a permis de montrer [8] que cette fonction de distribution est maximale, à T = 300°K, pour une certaine valeur du niveau j_2 de rotation, soit :

$j_{2_{max}}$ = 30 pour CF_4

$j_{2_{max}}$ = 36 pour SiF_4

Figure 8 - Contributions à la fonction d'interruption lorsque $b = b_0$ dans le cas de $HCl-CF_4$ (1→0)

- ● contributions électrostatiques
- \+ contributions de dispersion
- x contributions croisées
- o contributions isotropes

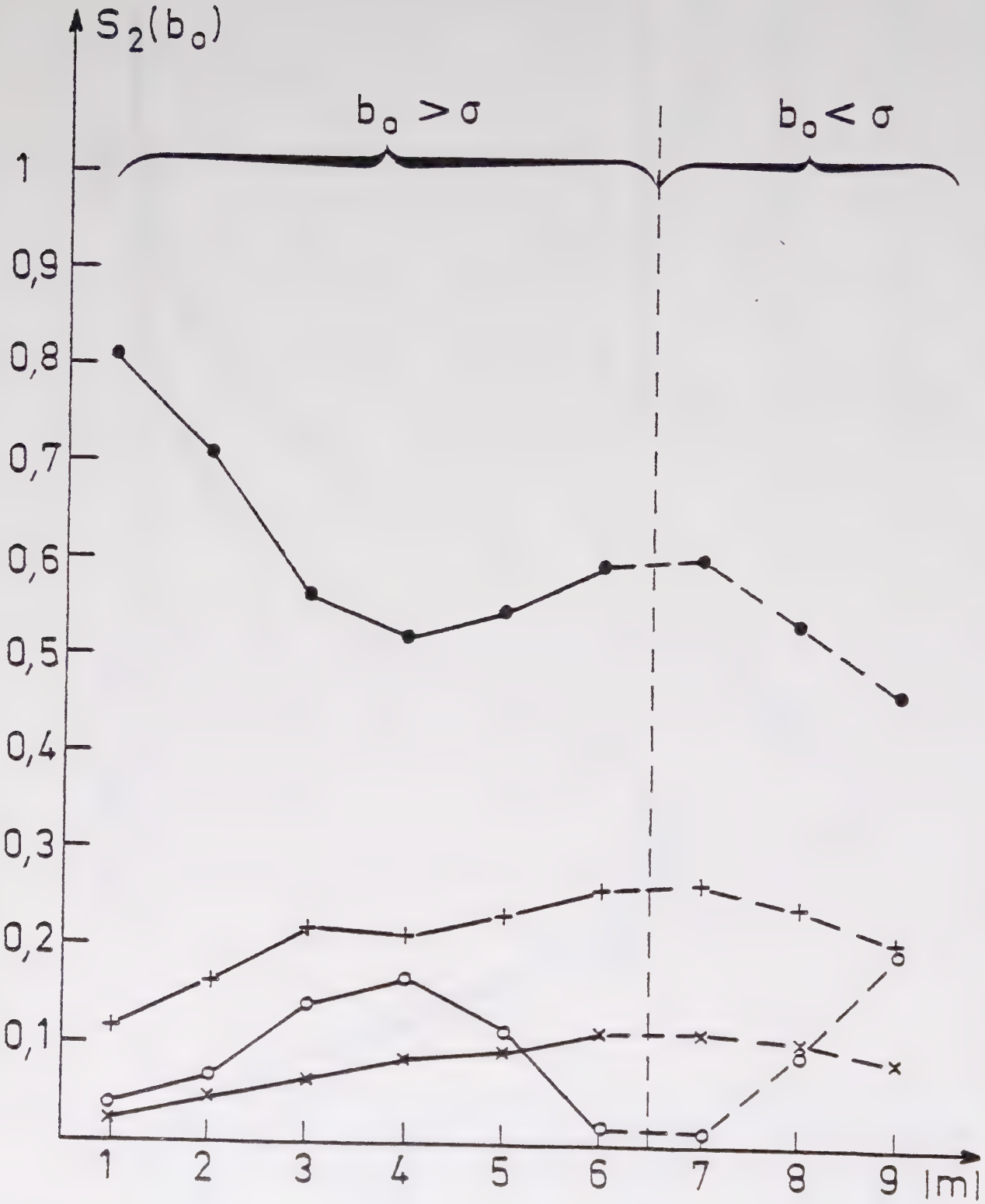


Figure 9 - Contributions à la fonction d'interruption lorsque $b = b_0$ dans le cas de $HCl-SiF_4$ (1→0)

- ● contributions électrostatiques
- + contributions de dispersion
- x contributions croisées
- o contributions isotropes

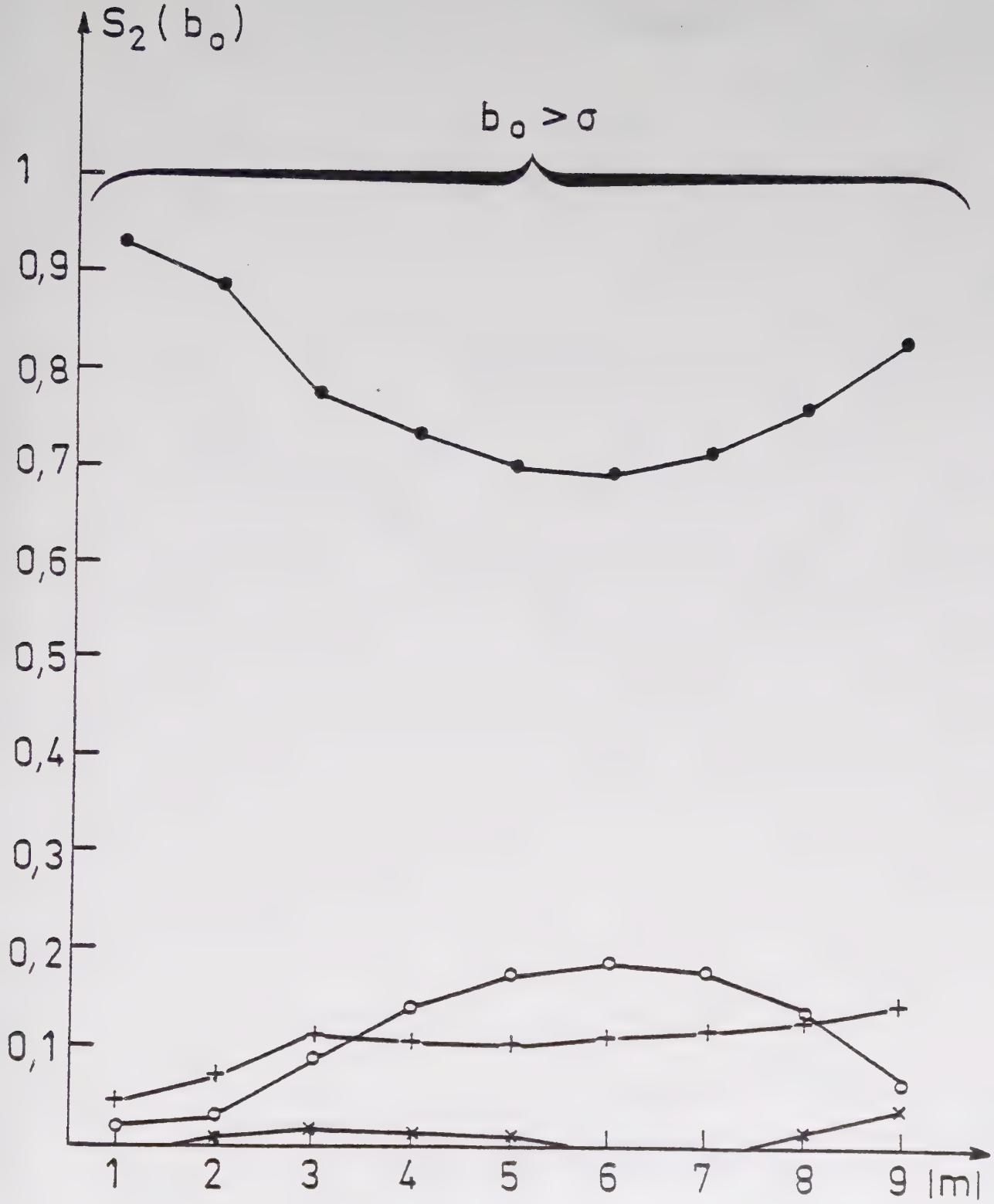
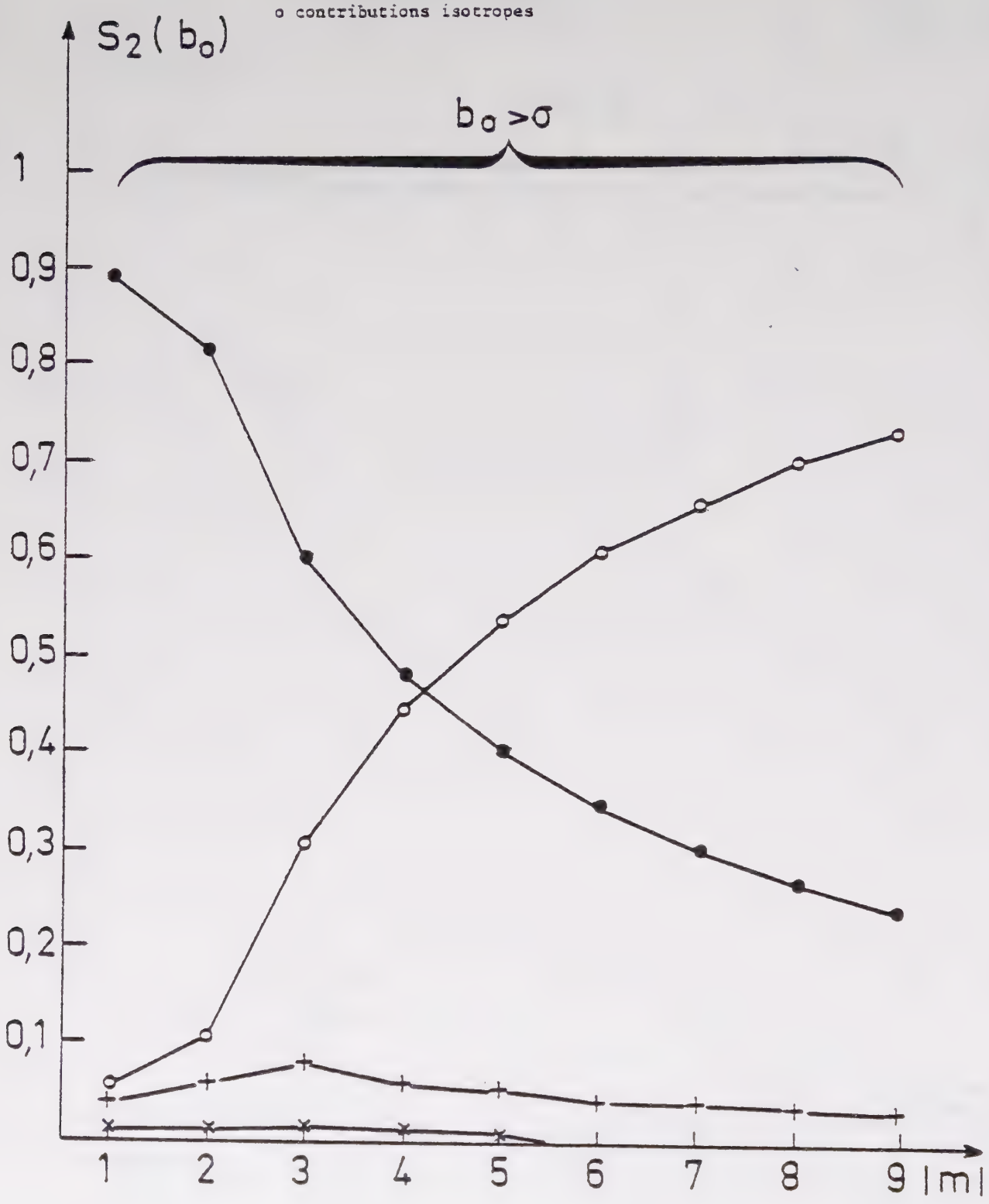


Figure 10 - Contributions à la fonction d'interruption lorsque $b = b_0$ dans le cas de $HCl\text{-}SiF_4$ (2→0)

● contributions électrostatiques
+ contributions de dispersion
x contributions croisées
o contributions isotropes



TABLES

TABLEAU 1 - Représentation des différents tenseurs utilisés pour le groupe T_d.

Tenseur	E	$8C_3$	$3C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Représentation
μ_α	3	0	-1	-1	1	F_2
$\theta_{\alpha\beta}$	5	-1	1	-1	1	$E+F_2$
$\Omega_{\alpha\beta\gamma}$	7	1	-1	1	1	$A_1+F_1+F_2$
$\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$	9	0	1	1	1	$A_1+E+F_1+F_2$
$\alpha_{\alpha,\beta}$	9	0	1	1	1	$(F_2)^2=A_1+E+F_1+F_2$
$A_{\alpha,\beta}$	15	0	-1	1	1	$F_2(E+F_2)=A_1+E+2F_1+2F_2$
$C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$	25	1	1	1	1	$(E+F_2)^2=2A_1+A_2+2E+3F_1+3F_2$
$D_{\alpha\beta\gamma,\gamma\varepsilon\lambda}$	49	1	1	1	1	$(A_1+F_1+F_2)^2=3A_1+2A_2+4E+6F_1+6F_2$
$E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$	21	0	1	-1	1	$F_2(A_1+F_1+F_2)=A_1+A_2+2E+2F_1+3F_2$
$G_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon}$	35	-1	-1	-1	1	$(E+F_2)(A_1+F_1+F_2)=A_1+A_2+3E+4F_1+5F_2$
$H_{\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon}$	27	0	-1	-1	1	$F_2(A_1+E+F_1+F_2)=A_1+A_2+2E+3F_1+4F_2$
$I_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon\lambda}$	45	0	1	-1	1	$(E+F_2)(A_1+E+F_1+F_2)=2A_1+2A_2+4E+5F_1+6F_2$
$J_{\alpha\beta\gamma,\phi\varepsilon\lambda\eta}$	63	0	-1	1	1	$(A_1+F_1+F_2)(A_1+E+F_1+F_2)=3A_1+2A_2+5E+8F_1+8F_2$
$K_{\alpha\beta\gamma\delta,\varepsilon\lambda\eta\zeta}$	81	0	1	1	1	$(A_1+E+F_1+F_2)^2=4A_1+3A_2+7E+10F_1+10F_2$

TABLEAU 2 - Représentation des différents tenseurs utilisés pour le groupe O_h.

Tenseur	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Représentations
μ_α	3	0	- 1	1	- 1	- 3	0	1	- 1	1	F_{1u}
$\theta_{\alpha\beta}$	5	- 1	1	- 1	1	5	- 1	1	- 1	1	$E_g + F_{2g}$
$\Omega_{\alpha\beta\gamma}$	7	1	- 1	- 1	- 1	- 7	- 1	1	1	1	$A_{2u} + F_{1u} + F_{2u}$
$\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$	9	0	1	1	1	9	0	1	1	1	$A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g}$
$\alpha_{\alpha,\beta}$	9	0	1	1	1	9	0	1	1	1	$(F_{1u})^2 = A_{1g}+E_g+F_{1g}+F_{2g}$
$A_{\alpha,\beta\gamma}$	15	0	- 1	- 1	- 1	-15	0	1	1	1	$(F_{1u})(E_g+F_{2g}) = A_{2u}+E_u+2F_{1u}+2F_{2u}$
$C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$	25	1	1	1	1	25	1	1	1	1	$(E_g+F_{2g})^2 = 2A_{1g}+A_{2g}+2E_g+3F_{1g}+3F_{2g}$
$D_{\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda}$	49	1	1	1	1	49	1	1	1	1	$(A_{2u}+F_{1u}+F_{2u})^2 = 3A_{1g}+2A_{2g}+4E_g+6F_{1g}+6F_{2g}$
$E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$	21	0	1	- 1	1	21	0	1	- 1	1	$F_{1u}(A_{2u}+F_{1u}+F_{2u}) = A_{1g}+A_{2g}+2E_g+2F_{1g}+3F_{2g}$
$G_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon}$	35	- 1	- 1	1	- 1	-35	1	1	- 1	1	$(E_g+F_{2g})(A_{2u}+F_{1u}+F_{2u}) = A_{1u}+A_{2u}+3E_u+5F_{1u}+4F_{2u}$
$H_{\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon}$	27	0	- 1	1	- 1	-27	0	1	- 1	1	$F_{1u}(A_{1g}+E_g+F_{1g}+F_{2g}) = A_{1u}+A_{2u}+2E_u+4F_{1u}+3F_{2u}$
$I_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon\lambda}$	45	0	1	- 1	1	45	0	1	- 1	1	$(E_g+F_{2g})(A_{1g}+E_g+F_{1g}+F_{2g}) = 2A_{1g}+2A_{2g}+4E_g+5F_{1g}+6F_{2g}$
$J_{\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda\eta}$	63	0	- 1	- 1	- 1	-63	0	1	1	1	$(A_{2u}+F_{1u}+F_{2u})(A_{1g}+E_g+F_{1g}+F_{2g}) = 2A_{1u}+3A_{2u}+5E_u+8F_{1u}+8F_{2u}$
$K_{\alpha\beta\gamma\delta,\varepsilon\lambda\eta\zeta}$	81	0	1	1	1	81	0	1	1	1	$(A_{1g}+E_g+F_{1g}+F_{2g})^2 = 4A_{1g}+3A_{2g}+7E_g+10F_{1g}+10F_{2g}$

TABLEAU 3 - Nombre de constantes indépendantes nécessaires pour décrire chaque tenseur.

Tenseurs	Symbole du groupe			
	Sphère	$C_{\infty v}$	T_d	O_h
μ_α	0	1	0	0
$\theta_{\alpha\beta}$	0	1	0	0
$\Omega_{\alpha\beta\gamma}$	0	1	1	0
$\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$	0	1	1	1
$\alpha_{\alpha,\beta}$	1	2	1	1
$A_{\alpha,\beta\gamma}$	0	2	1	0
$C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$	1	3	2	2
$D_{\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda}$	1	4	3	3
$E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$	0	2	1	1
$G_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon}$	0	3	1	0
$H_{\alpha,\beta\gamma\delta\varepsilon}$	0	2	1	0
$I_{\alpha\beta,\gamma\delta\varepsilon\lambda}$	0	3	2	2
$J_{\alpha\beta\gamma,\delta\varepsilon\lambda\eta}$	0	4	3	0
$K_{\alpha\beta\gamma\delta,\varepsilon\lambda\eta\zeta}$	1	5	4	4

TABLEAU 4 - Constantes moléculaires utilisées ou déterminées dans ce travail

	CH_4	CF_4	SF_6
$\lvert\Omega\rvert.10^{34}$ (esu.cm^3)	2,30 (a)	2,73 (a)	
$\lvert\phi\rvert.10^{42}$ (esu.cm^4)	4,55 (a)	13,6 (a)	12 (a)
$\alpha.10^{24}$ cm^3	2,6 (b)	3,838 (d)	6,48 (f)
constante de dispersion du terme en R^{-n}	avec n = 7 A = 2,35 en 10^{-32} cm^4 (a)	A = 7,5 (a)	avec n = 8 K = 1,67 en 10^{-37} cm^5 (a)
ε/k (°K)	137 (a,c)	134 (a,e)	155 (a)
σ (Å)	3,882 (a,c)	4,662 (a,e)	5,56 (a)

(a) : ce travail
(b) : références (41,42)
(c) : références (38,41-43)
(d) : référence (42)
(e) : référence (44)
(f) : référence (50)

Tableau 5 - Influence des différentes contributions à γ_1 et α_1 , dans le cas du méthane et pour

$$y = 2\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)\frac{1}{T}} = 1,4.$$

$\left(\frac{\varepsilon}{k}, \sigma\right) = (148,6°K, 3.758\ \text{Å})$ $\lvert\Omega\rvert = 2,04.10^{-34}$ esu cm^3 $\lvert\Phi\rvert = 4,3\ .10^{-42}$ esu cm^4 $A = 1,30.10^{-32}$ cm^4 $\tilde{A} = 0,05 \quad \chi = 9 \quad (28)$				$\left(\frac{\varepsilon}{k}, \sigma\right) = (137°K, 3.882\ \text{Å})$ $\lvert\Omega\rvert = 2,30.10^{-34}$ esu cm^3 $\lvert\Phi\rvert = 4,55.10^{-42}$ esu cm^4 $A = 2,35.10^{-32}$ cm^4 $\tilde{A} = 0,05 \quad \chi = 9 \quad (28)$			
$\gamma_1^{\Omega\Omega}$	$\gamma_1^{\Phi\Phi}$	$\gamma_1^{\text{recouvrement}}$	$\gamma_1^{\text{disp.}}$	$\gamma_1^{\Omega\Omega}$	$\gamma_1^{\Phi\Phi}$	$\gamma_1^{\text{recouvrement}}$	$\gamma_1^{\text{disp.}}$
67 %	16 %	10 %	7 %	66,5 %	13 %	10 %	10,5 %
$\alpha_1^{\Omega\Omega}$	$\alpha_1^{\Phi\Phi}$	$\alpha_1^{\text{recouvrement}}$	$\alpha_1^{\text{disp.}}$	$\alpha_1^{\Omega\Omega}$	$\alpha_1^{\Phi\Phi}$	$\alpha_1^{\text{recouvrement}}$	$\alpha_1^{\text{disp.}}$
59 %	23,5 %	9,5 %	8 %	58,5 %	19 %	10 %	12,5 %

TABLEAU 6 - Contributions au M.S.T. dans le cas de CH_4-CH_4 à 295°K

$a_1^{\Omega\Omega}$	$a_1^{\phi\Omega}$	$a_1^{\Omega\phi}$	$a_1^{\phi\phi}$	$a_1^{disp.}$	$a_{1\,calc.}$	$a_{1\,exp.}$	$a_{1\,(34)}$
7,4 %	5,4 %	3,3 %	3,2 %	80,7 %	240	∿200	300

Les a_1 calculé et expérimental et de la référence (34) sont exprimés en cm^{-2} $amagat^{-1}$

TABLEAU 7 - Contributions au M.S.T. dans le cas CH_4-Ar à 295°K

$a_1^{ind.}$	$a_1^{cross.}$	a_1^{disp}	$a_{1\,calc.}$	$a_{1\,exp.}$	$a_{1\,(34)}$
$1,5.10^{-4}$ %	1 %	99 %	160	145±60	0,5

Les a_1 sont exprimés en cm^{-2} $amagat^{-1}$

TABLEAU 8 - Contributions au M.S.T. dans le cas CH_4-He à 295°K

$a_1^{ind.}$	$a_1^{cross.}$	$a_1^{disp.}$	$a_{1_{calc.}}$	$a_{1_{exp.}}$	$a_{1_{(34)}}$
2.10^{-4} %	2 %	98 %	110	120±20	0,05

Les a_1 sont exprimés en cm^{-2} $amagat^{-1}$

TABLEAU 9 - Contributions au M.S.T. dans le cas SF_6-Ar pour $275°K \leq T \leq 512°K$

$a_1^{ind.}$	a_1^{cross}	a_1^{disp}
$< 10^{-6}$ %	∿ 1 %	∿ 99 %

TABLEAU 10 - Valeurs calculées et expérimentales de B(T) pour CH_4

T (°K)	$-B(T)^{iso.}$	$-B(T)^{élec.}_{aniso.}$	$-B(T)^{disp.}_{aniso.}$	$-B(T)^{calc.}$	$-B(T)^{exp.}$
176,7	119,7	1,4	14,4	135,5	135 (a)
184,5	110,2	1,2	13	124,4	124,7 (b)
191,06	102,5	1,1	12	115,6	116,31 (c)
200	94,6	1	10,9	106,5	106,68 (c)
215	80,9	0,9	9,3	91,1	92,59 (c)
239,8	64,3	0,7	7,5	72,5	73 (a)
240	64,1	0,7	7,5	72,3	72,72 (c)
255,4	56	0,6	6,6	63,2	62,7 (b)
273,15	47,2	0,6	5,8	53,6	53,28 (c)
295	38,7	0,5	5	44,2	44,5 (a)
298,15	37,6	0,5	4,9	43	42,82 (c)
303,15	35,8	0,5	4,8	41,1	40,91 (c)
323,15	28,6	0,4	4,2	33,2	34,23 (c)
328	27,3	0,4	4,1	31,8	32,86 (b)
348,15	22,4	0,4	3,7	26,5	27,06 (c)
373,16	16,1	0,3	3,2	19,6	21 (c)
376,5	15,3	0,3	3,2	18,8	20,3 (b)
398,17	11,4	0,3	2,9	14,6	15,87 (c)
423,18	7,2	0,3	2,6	10,1	11,4 (c)
448,2	2,9	0,2	2,4	5,5	7,56 (c)

Les B(T) sont exprimés en cm^3/mole. Nous avons pris $|\Omega| = 2,30.10^{-34}$ esu.cm^3, $|\phi| = 4,55.10^{-42}$ esu.cm^3 , A = $2,35.10^{-32}$ cm^4

(a) : Référence (38) ; (b) : Référence (40) ; (c) : Référence (55).

TABLEAU 11 - Contributions à $B^{aniso}(T)$ pour CH_4 avec $|\Omega|=2,30.10^{-34}$ esu cm^3
$|\Phi|=4,55.10^{-42}$ esu cm^4 $A = 2,35.10^{-32}$ cm^4

T (°K)	$-B(T)^{\text{électrostatique aniso.}}$			$-B^{(1)}(T)^{\text{induction aniso.}}$		$-B(T)^{\text{dispersion aniso.}}$
	$\Omega\Omega$	$\Omega\Phi$	$\Phi\Phi$	$\Omega\alpha\Omega$	$\Phi\alpha\Phi$	
176,7	0.652	0.542	0.152	0.446	0.085	14.347
215	0.424	0.358	0.103	0.343	0.066	9.319
295	0.227	0.198	0.059	0.240	0.047	4.999
328	0.185	0.163	0.049	0.213	0.042	4.078
448,2	0.107	0.097	0.030	0.158	0.032	2.349

Tous les B(T) sont exprimés en cm^3/mole.

TABLEAU 12 - Valeurs calculées et expérimentales de B(T) pour SF_6

T (°K)	$-B(T)^{iso.}$	$-B(T)^{disp.\ aniso.}$	$-B(T)^{calculé}$	$-B(T)^{exp.}$
273,2	185,4	151,1	336,5	333,7 (a) (b)
293,2	159,2	132,9	292,1	294,1 (b)
303,2	146,3	124,7	271,1	274,8 (b)
307,4	140,9	121,4	262,3	259 (b)
313	133,5	117,1	250,6	256,6 (b)
323,1	123,1	110,7	233,8	232,4 (b)
333,2	114,1	105,1	219,2	223,1 (b)
343,2	105	99,7	204,7	206,7 (b)
348,3	100,3	97,1	197,4	198,7 (c)
353,2	95,7	94,6	190,3	191,6 (b)
370,2	80,7	86,8	167,5	164 (b)
373,9	78,4	85,4	163,8	156,4 (c) 159,2 (a)
398,2	63,1	77,1	140,2	139,9 (b)
404,5	59	75	134,1	131 (b)
423,2	46,7	69,2	116	119,2 (b) 118,6 (a)
448,2	34,4	63,1	97,5	96,2 (b)
473,2	23,6	57,9	81,5	79,9 (b) 78,9 (a)
523,2	3	49,1	52,1	53,8 (b) 54,8 (a)

Les B(T) sont exprimés en cm^3/mole avec $|\Phi| = 12.10^{-42}$ esu cm^4 ,
$K = 1,67.10^{-37}$ cm^5

(a) : référence (58) ; (b) : rérécence (61) ; (c) : référence (48).

TABLEAU 13- Valeurs calculées et expérimentales de B(T) pour CH_4-SF_6

T (°K)	$-B(T)^{iso.}$	$-B^{(1)}(T)^{ind.}_{aniso}$	$-B^{(2)}(T)^{élec.}_{aniso}$	$-B^{(2)}(T)^{disp.}_{aniso.}$	$-B(T)^{calc.}$	$-B(T)^{exp.}$ (63)
313	69.81	0.11	0.07	9.21	79.2	85
333	58.01	0.10	0.06	8.23	66.4	68
353	47.43	0.10	0.05	7.41	55	57
373	39.20	0.09	0.05	6.75	46.1	45
393	30.73	0.09	0.05	6.16	37	33

Les B(T) sont exprimés en cm^{-3}/mole.

Nous avons utilisé les constantes moléculaires du Tableau 4.

TABLEAU 14 - Valeurs calculées et expérimentales de B(T) pour SF_6-Ar.

T (°K)	$-B(T)^{iso.}$	$-B^{(1)}(T)^{ind.}_{aniso}$	$-B^{(2)}(T)^{disp.}_{aniso}$	$-B(T)^{calc.}$	$-B(T)^{exp.}$ (62)
273	68.99	0.03	7.03	76.1	76.1
283	63.76	0.03	6.64	70.5	67.2
293	58.35	0.03	6.27	65	62.2
303	52.49	0.03	5.89	58.4	57.4
313	46.81	0.02	5.55	52.4	53
323	41.96	0.02	5.25	47.2	50

Les B(T) sont exprimés en cm^3/mole.
Pour SF_6 on a utilisé les constantes moléculaires du Tableau 4, pour Ar, celles définies dans le Chapitre 2 (cf. : M.S.T.).

TABLEAU 15 - Valeurs calculées et expérimentales de $\bar{B}(T)$ pour CH_4

	T = 279,8 °K	T = 322,5 °K	T = 373,4 °K
$B_o^{(o)}(T)$	1,31	1,12	0,94
$B_o^{(1)}(T)_{élec.}$	0,02	0,02	0,01
$B_o^{(1)}(T)_{disp.}$	0,18	0,14	0,11
$B_D^{(o)}(T)$	5,56	5,36	5,11
$B_D^{(1)}(T)$	0,01	0,01	0,01
$B_o^{(2)}(T)_{élec.}$	0,03	0,02	0,02
$B_o^{(2)}(T)_{disp.}$	0,25	0,20	0,16
$\bar{B}(T)_{calc.}$	7,4	6,9	6,4
$\bar{B}(T)_{exp.}$ (a)	8,14±0,29	7,29±0,32	6,75±0,29

Les $\bar{B}(T)$ sont exprimés en $cm^6/mole^2$
(a) : Référence (41)
Les constantes moléculaires utilisées sont celles du tableau 4.

TABLEAU 16 - Valeurs calculées et expérimentales de $\bar{B}(T)$ pour CF_4.

	T = 279,8 °K	T = 322,5 °K	T = 373,4 °K
$B_o^{(o)}(T)$	1,13	1,02	0,86
$B_o^{(1)}(T)_{élec}$	0,02	0,01	0,01
$B_o^{(1)}(T)_{disp.}$	0,39	0,30	0,23
$B_D^{(o)}(T)$	7,31	7,04	6,72
$B_D^{(1)}(T)$	0,01	0,01	0,01
$B_D^{(2)}(T)_{élec.}$	0,02	0,02	0,02
$B_D^{(2)}(T)_{disp.}$	1	0,79	0,62
$\bar{B}(T)_{calc.}$	9,9	9,2	8,5
$\bar{B}(T)_{exp.}$ (a)	11,35±0,44	10,54±0,64	9,17±0,75

Les $\bar{B}(T)$ sont exprimés en $cm^6/mole^2$

(a) : Référence (41)

Les constantes moléculaires utilisées sont celles du tableau 4.

TABLEAU 17 - Valeurs calculées et expérimentales du $B(T)$ pour SF_6

	T = 323,3 °K	T = 348,3 °K	T = 373,9 °K
$B_o^{(o)}(T)$	0,321±0,008	0,299±0,007	0,279±0,007
$B_o^{(1)}(T)_{élec.}$	$(4,2\pm0,2).10^{-4}$	$(3,7\pm0,2).10^{-4}$	$(3,4\pm0,2).10^{-4}$
$B_o^{(1)}(T)_{disp.}$	0,080±0,008	0,071±0,008	0,064±0,006
$B_D^{(o)}(T)_{disp.}$	31±3	31±3	30±3
$B_D^{(1)}(T)$	$(2,3\pm0,4).10^{-3}$	$(2,2\pm0,4).10^{-3}$	$(2,1\pm0,4).10^{-3}$
$B_o^{(2)}(T)_{élec.}$	$(1,13\pm0,07).10^{-4}$	$(1,03\pm0,06).10^{-4}$	$(9,4\pm0,5).10^{-5}$
$B_D^{(2)}(T)_{disp.}$	11±4	10±3	9±3
$B(T)_{calc.}$	42±7	41±7	40±6
$B(T)_{exp.}$ (a)	63,31±2,80	60,54±1,45	58,89±4,70

Les $B(T)$ sont exprimés en $cm^6/mole^2$

(a) : Référence (48)

Les constantes moléculaires utilisées sont celles du tableau 4.

TABLEAU 18 - Demi-largeurs à mi-hauteur de la bande fondamentale (1-0) de $HCl-CF_4$.
(Les résultats sont exprimés en 10^{-3} cm^{-1} atm^{-1})

|m|	Valeurs expérimentales (a)	Valeurs calculées lorsque la molécule tétraédrique est assimilée à un atome	Valeurs calculées en tenant compte de la structure tétraédrique de CF_4 (b)
1	$81 \leq \gamma \leq 89$	58	84
2	$69 \leq \gamma \leq 77$	54	73
3	$62 \leq \gamma \leq 70$	46	58
4	$46 \leq \gamma \leq 54$	41	51
5	$39 \leq \gamma \leq 47$	39	47
6	$38 \leq \gamma \leq 46$	38	44
7	$32 \leq \gamma \leq 40$	37	42
8	$23 \leq \gamma \leq 31$	37	40
9	$23 \leq \gamma \leq 31$	36	39

En dessous de la barre ——— le cut-off d'Anderson n'est plus applicable

(a) : Résultats expérimentaux de la référence (101) avec une incertitude de 4.10^{-3} cm^{-1} atm^{-1} (même incertitude que dans le cas du tableau 19) sur chaque demi-largeur à mi-hauteur.

(b) : les constantes moléculaires de CF_4 utilisées sont celles du tableau 4.

TABLEAU 19- Demi-largeurs à mi-hauteur de la bande fondamentale (1 → 0) et de la première harmonique (2→0) de $HCl-SiF_4$

|m|	Valeurs expérimentales (102)		Valeurs calculées lorsque SiF_4 est assimilé à un atome		Valeurs calculées en tenant compte de la structure tétraédique de SiF_4 (a)							
					bande 1-0 Ω_{SiF_4} en 10^{-34} esu cm^3				bande 2-0 Ω_{SiF_4} en 10^{-34} esu cm^3			
	bande 1-0	bande 2-0	bande 1-0	bande 2-0	4.8	9	10	11	4.8	9	10	11
1	$95 \leq \gamma \leq 103$	$99 \leq \gamma \leq 107$	61	69	84	101	104	107	87	103	107	110
2	$86 \leq \gamma \leq 94$	$88 \leq \gamma \leq 96$	57	66	75	89	92	95	79	92	95	98
3	$75 \leq \gamma \leq 83$	$78 \leq \gamma \leq 86$	48	62	60	69	71	73	68	74	76	78
4	$66 \leq \gamma \leq 74$	$68 \leq \gamma \leq 76$	43	59	53	61	63	64	64	69	70	71
5	$58 \leq \gamma \leq 66$	$61 \leq \gamma \leq 69$	41	57	49	56	58	60	62	66	67	68
6	$55 \leq \gamma \leq 63$	$58 \leq \gamma \leq 66$	40	56	46	53	55	56	61	64	65	66
7	$49 \leq \gamma \leq 57$	$56 \leq \gamma \leq 64$	39	55	44	51	52	53	60	63	64	65
8	$46 \leq \gamma \leq 54$	$56 \leq \gamma \leq 64$	38	54	42	48	50	51	58	62	63	64
9	$44 \leq \gamma \leq 52$	$54 \leq \gamma \leq 62$	38	54	40	46	48	49	56	62	62	63

Les résultats sont exprimés en 10^{-3} cm^{-1} arm^{-1}. En dessous de la barre ——— le cut-off d'Anderson n'est plus applicable.

(a): Pour SiF_4 : $\frac{\varepsilon}{k} = 147°K$, $\sigma = 4,96$ Å, $A = 7.10^{-32}$ cm^4 (cf. Chapitre 3) ; $\alpha = 3,33.10^{-24}$ cm^3 (103).

TABLEAU 20 - Détermination des valeurs $j_{2\,limite}$ pour le terme $\theta_1\ \Omega_2$

	SiF_4	CF_4
$\Delta j_2 = -3$	48	36
$\Delta j_2 = -2$	72	53
$\Delta j_2 = -1$	142	105
$\Delta j_2 = 0$	valable pour tout j_2	
$\Delta j_2 = +1$	141	104
$\Delta j_2 = +2$	70	51
$\Delta j_2 = +3$	45	33

B I B L I O G R A P H I E

1 - HUNT G.E.
Advances in Physics., 25, 455, (1976).

2 - ISNARD P.
Le Laser, ses Applications, ses dangers pour l'homme.
Ministère des Armées (1974).

3 - LINDER B.
Adv.Chem.Phys., 12, 225 (1967).

4 - BUCKINGHAM A.D.
Adv.Chem.Phys., 12, 107 (1967).

5 - DEBYE P.
Physik.Z., 21, 178 (1920).

6 - KEESOM W.H.
Physik.Z., 22, 129 (1921).

7 - LONDON F.
a)Physik.Z., 63, 245 (1930).
b)Trans.Faraday.Soc., 33, 8 (1937).

8 - ISNARD P.
Résultats non publiés (Rapport interne).

9 - BHAGAVANTAM S., SURYANARAYANA D.
Acta Cryst.,2, 21 (1949).

10 - ROSE M.E.
Elementary Theory of Angular Momentum. John Wiley. New York (1957).

11 - BARCHEWITZ P.
Spectroscopie Atomique et Moléculaire. Masson. Paris (1971).

12 - ISNARD P.
Thèse 3ème cycle; Paris (1971).

13 - LENNARD-JONES J.E.
Proc.Roy.Soc.(London)., A106, 463 (1924).

14 - BUCKINGHAM A.D.
J.Chem.Phys., 48, 3827 (1968).

15 - MARGENAU H.
Rev.Mod.Phys., 11, 1 (1939).

16 - HERMAN R.M.
J.Chem.phys., 44, 1346 (1966).

17 - ROBERT D., GIRARDET C., GALATRY L.
Chem.Phys.letters , 3, 102 (1969).

18 - GIRARDET C.
Doctorat d'Etat. Besançon.(1972).

19 - KETELAAR J.A.A., COLPA J.P., HOOGE F.N.
J.Chem.phys., 23, 413 (1955).

20 - VAN KRANENDONK J., KISS Z.J.
Can.J.Phys., 37, 1187 (1959).

21 - POLL J.D., VAN KRANENDONK J.
Can.J.Phys., 39, 189 (1961).

22 - voir référence (26) pour une liste plus complète des études théoriques et experimentales.

23 - BIRNBAUM G., ROSENBERG A.
Phys.Letters , 27A, 272 (1968).

24 - ROSENBERG A., BIRNBAUM G.
J.Chem.Phys., 48, 1396 (1968).
J.Chem.Phys., 52, 683 (1970).

25 - OZIER I., FOX K.
J.Chem.Phys., 52, 1416 (1970).

26 - GRAY C.G.
J.Phys.B., 4, 1661 (1971).

27 - BIRNBAUM G.
J.Chem.Phys., 62, 59 (1975).

28 - BIRNBAUM G., COHEN E.R.
J.Chem.Phys., 62, 3807 (1975).

29 - ROSENBERG A., OZIER I.
J.Chem.Phys., 65, 418 (1976).

30 - COHEN E.R., BIRNBAUM G.
J.Chem.Phys., 66, 2443 (1977).

31 - KUBO R.
J.Phys.Soc.Japan., 12, 570 (1957).

32 - BUCKINGHAM A.D., POPLE J.A.
Trans.Farad.Soc., 51, 1173 (1955).

33 - GRAY C.G.
Can.J.Phys., 46, 135 (1968).

34 - ARMSTRONG R.L., BLUMENFELD S.M., GRAY C.G.
Can.J.Phys., 46, 1331 (1968).

35 - KIELICH S.
Acta Phys.Pol., 27, 305 (1965).

36 - BARANGER M.
Phys.Rev., 111, 494 (1958).

37 - GORDON R.G.
J.Chem.Phys., 39, 2788 (1963) ; 40, 1973 (1964) ; 41, 1819 (1964).

38 - KIELICH S.
Acta Phys.Pol., 31, 444 (1965) ; 24, 389 (1963) ; 27, 457 (1965).

39 - SPURLING T.H., DE ROCCO A.G., STORVICK T.S.
J.Chem.Phys., 48, 1006 (1968).

40 - DATTA K.K., SINGH V.
J.Chem.Phys., 55, 3541 (1971).

41 - BOSE T.K., SOCHANSKI J.S., COLE R.H.
J.Chem.Phys., 57, 3592 (1972).

42 - HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B.
Molecular Theory of Gases and Liquids.(Wiley.J)(1954).

43 - OZIER I., FOX K.
Phys.Letters., 27A, 274 (1968).

44 - BIRNBAUM G., COHEN E.R.
Mol.Phys., 32, 161 (1976).
J.Chem.Phys., 66, 2443 (1977).

45 - URBANIAK J.L., REESOR G.E., DAGG I.R.
Can.J.Phys., 54, 1606 (1976).

46 - STOGRYN D.E., STOGRYN A.P.
Mol.Phys., 11, 371 (1966).

47 - KIELICH S.
Acta Phys.Pol., 25, 39 (1964).

48 - HOSTICKA C., BOSE T.K.
J.Chem.Phys., 60, 1318 (1974).

49 - JOHNSON D.R., POWELL F.X.
Science., 164, 950 (1969).

50 - MARYOTT A.A., BUCKLEY F.
Natl.Bur.Std.(U.S)., Circ.537 (1953).

51 - GRAY C.G.
J.Chem.Phys., 50, 549 (1969).

52 - REED T.M., GUBBINS K.E.
Applied Statistical Mechanics.(Mc GRAW-HILL) (1973).

53 - TEACHOUT R.R., PACK R.T.
Atomic Data., 3, 195 (1971).

54 - LEVINE H.B.
Phys.Rev.Lett., 21, 1512 (1968).

55 - HOOVER A.E., NAGATA I., LELAND T.W., KOBAYASHI R.
J.Chem.Phys., 48, 2633 (1968).

56 - MICHELS A., DEGRAAFF W., WASSENAAR T., LEVELT J.M.H., LOUWERSE P.
Physica., 25, 25 (1959).

57 - DOUSLIN D.R., HARRISON R.H., MOORE R.T., Mac CULLOUGH J.P.
J.Chem.Phys., 35, 1357 (1961).

58 - Mac CORMACK K.E., SCHNEIDER W.G.
J.Chem.Phys., 19, 849 (1951).

59 - FRANCIS P.G., Mac GLASHAN M.L.
Trans.Farad.Soc., 51, 593 (1955).

60 - HAMANN S.D., Mac MANAMEY W.J., PEARSE J.F.
Trans.Farad.Soc., 49, 351 (1953).

61 - MEARS W.H., ROSENTHAL E., SINKA J.V.
J.Phys.Chem., 73, 2254 (1969).

62 - SANTAFE J., URIETA J.S., LOSA C.G.
Chem.Phys., 18, 341 (1976).

63 - HAMANN S.D., LAMBERT J.A., THOMAS R.B.
Australian J.Chem., 8, 1 (1966).

64 - MASON E.A., SPURLING T.H.
International encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics., 10 (ROWLINSON J.S.) (1969).

65 - DENBIGH K.G.
Trans.Farad.Soc., 36, 936 (1940).

66 - BUCKINGHAM A.D., TABISZ G.C.
Mol.Phys., 36, 583 (1978).

67 - BUCKINGHAM A.D., POPLE J.A.
Trans.Farad.Soc., 51, 1029 (1955) ; 51, 1179 (1955).

68 - KIELICH S.
Acta Phys.Pol., 27, 305 (1965).

69 - KIELICH S.
Acta Phys.pol., 28, 95 (1965).

70 - KIELICH S.
Mol.Phys., 9, 549 (1965).

71 - SUTTER H., COLE R.H.
J.Chem.Phys., 52, 132 (1970).

72 - BOSE T.K., COLE R.H.
J.Chem.Phys., 52, 140 (1970).

73 - GELBART W.M.
Adv.Chem.Phys., 26, 1 (1974).

74 - OXTOBY D.W., GELBART W.M.
Mol.Phys., 29, 1569 (1975).

75 - OXTOBY D.W., GELBART W.M.
Mol.Phys., 30, 535 (1975).

76 - BUCKINGHAM A.D.
Trans.Farad.Soc., 52, 1035 (1956).

77 - WEAST R.C., SELBY S.M.
Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber CO (1978).

78 - BOGAARD M.P., ORR B.J.
International Review of Science, Physical Chemistry., Series two, vol.2, (Ed; BUCKINGHAM A.D. Butterworths. London) (1977).

79 - GHARBI A., LE DUFF Y.
Physica., 87A, 177 (1977).

80 - ROSENBERG A.
Chem.phys.Lett., 32, 279 (1975).

81 - GIRAUD M., ROBERT D., GALATRY L.
J.Chem.Phys., 57, 144 (1972).

82 - ANDERSON P.W.
Phys.Rev., 76, 647 (1949).

83 - TSAO C.J., CURNUTTE B.
J.Q.S.R.T., 2, 41 (1962).

84 - BIRNBAUM G.
Adv.Chem.Phys., 12, 487 (1967).

85 - GIRAUD M., ROBERT D., GALATRY L.
J.Chem.Phys., 59, 2204 (1973).

86 - TIPPING R.H., HERMAN R.M.
J.Q.S.R.T., 10, 881 (1970).

87 - HERMAN R.H., TIPPING R.H.
J.Q.S.R.T., 10, 897 (1970).

88 - LEVY A., PIOLLET-MARIEL E., BOULET C.
J.Q.S.R.T., 13, 673 (1973).

89 - BOULET C., ISNARD P., LEVY A.
J.Q.S.R.T., 13, 897 (1973).

90 - BACHET G.
C.R.Acad.Sc.Paris., 274B, 1319 (1972).

91 - GIRAUD M.
Doctorat. Marseille (1972).

92 - TOWNES C.M., SHAWLOW A.L.
Microwave Spectroscopy. Mac GRAW HILL. New York.

93 - BARANGER M.
Phys.Rev., 111, 48 (1958) ; 111, 404 (1958) ; 111, 855 (1958).

94 - ROBERT D., GIRAUD M., GALATRY L.
J.Chem.Phys., 51, 2192 (1969).

95 - TEJWANI G.D.T., VARANASI P.
J.Chem.Phys., 55, 1075 (1971).

96 - YAMAMOTO G., HIRONO M.
J.Q.S.R.T., 11, 1537 (1971).

97 - VARANASI P.
J.Q.S.R.T., 11, 1711 (1971) ; 14, 995 (1974) ; 15, 255 (1975).

98 - TEJWANI G.D.T., VARANASI P., FOX K.
J.Q.S.R.T., 15, 243 (1975).

99 - RACAH G.
Phys.Rev., 61, 186 (1942) ; 62, 438 (1942).

100 - CRANE-ROBINSON C., THOMPSON H.W.
Proc.Roy.Soc., 272, 453 (1963).

101 - RANK D.H., EASTMANN D.P., RAO B.S., WIGGINS T.A.
J.Mol.Spectrosc., 10, 34 (1963).

102 - PIOLLET-MARIEL E., BOULET C., LEVY A.
Mol.Phys., 33, 255 (1977).

103 - MOHANTY S., BERNSTEIN H.J.
J.Chem.Phys., 54, 2254 (1971).

104 - GIRAUD M., ROBERT D., GALATRY L.
J.Chem.Phys., 53, 352 (1970).

105 - FOX K.
J.Q.S.R.T., 10, 1335 (1970).